E S C U E L A N A C I O N A L D E C I E N C I A S Q U I M I C A S

U N A M

R E F O R M A D O D E L M E T A N O

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO, PRESENTA

JESUS ARTURO BUTRON SILVA.

M E X I C O D. F. 1 9 6 0

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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.

A MIS PADRES Y HERMANOS

A MI ESCUELA Y MAESTROS

A MIS PARIENTES Y AMIGOS

POR LO QUE CADA UNO DE ELLOS HA SIGNIFICADO EN MI VIDA.

41097

S U M A R I O :

GENERALIDADES	CAPITULO I
COMPOSICION DEL GAS NATURAL	CAPITULO II
CATALIZADOR	CAPITULO III
DEPOSITO DE CARBON SOBRE EL CATALIZADOR	CAPITULO IV
DESCRIPCION DEL PROCESO	CAPITULO V
BALANCES DE MATERIA Y ENERGIA	CAPITULO VI
PROPIEDADES TERMODINAMICAS DEL SISTEMA	CAPITULO VII
CONCLUSIONES	CAPITULO VIII
BIBLIOGRAFIA.	

C A P I T U L O I.

G E N E R A L I D A D E S.

xisten en México cuatro zonas productoras de gas natural, las cuales

).- Zona Noroeste.

:).- Zona de Poza Rica-Nueva Faja de Oro.

.).- Zona del Sur de Veracruz y

+).- Zona de Macuspana Tabasco.

De estas las que mejores prespectivas tienen, son las de San Andrés acruz y la de Reynosa Tamaulipas.(4)

La producción nacional de gas natural en 1956, fué de 124785 millones ft^3/dia, actualmente se producen 350 millones de ft^3/dia y se cuenta . una capacidad instalada de 950millones de ft^3/dia.

De lo anterior se ve que en México existen yacimientos de importancia or lo que el aprovechamiento industrial del gas natural, en cualquier ma será de interés.

Una de las formas de utilización del gas natural, es la obtención de ógeno; puesto que los hidrocarburos ligeros, como CH_4, CH_3-CH_3, etc, ontienenen proporción relatívamente grande.

a importancia industrial del hidrógeno tomó gran impulso, cuando se ó la síntesis del amoniaco, la cual se lleva a cabo a 700°K y 300 at eras aproximadamente y sobre catalizadores de fierro.

tros usos importantes del hidrógeno son, la hidrgenación de aceites stibles y del carbón, hidrodesulfurización(ruptura de la unión C-S medio del hidrógeno), hidrgenolisis(hidrogenación ántes o despues de uptura de la molécula).(15)

ltimamente se ha empleado el hidrógeno en la reducción industrial de minerales de fierro, por el proceso denominado del"hierro esponja" , ha sido desarrollado por la firma Hojalata y Lámina de Monterrey N.L.

El proceso consiste a grandes razgos en lo siguiente; el gas ya reformado se pasa por una serie de reactores de lecho fijo en los que se encuentra el mineral, molido previamente a un tamaño que va de 1/4" a 1 1/2". El proceso dura aproximadamente cuatro horas, empleándose unos 30 min. en la carga y descarga de los convertidores. La cantidad de gas reformado que se necesita para la reducción de 1 tonelada de mineral es de 23 000 ft^3, con una temperautra de reacción de 870°- 1000°C.

En la industria petrolera el hidrógeno se usa para disminuir el contenido de azufre y dar mayor estabilidad a las naftas de desintegración, evita la formación de gomas y mejora el olor, color y el índice de octano.

A las kerosinas les mejora la estabilidad y características de quemado, los productos así obtenidos pueden llenar las especificaciones que se requieren para la fabricación de insecticidas.

Al diesel de desintegración le mejora los índices de octano y bromo gravedad específica, color, contenido de azufre, contenido de olefina y la realción C/H. Si el tratamiento es muy severo, los aromáticos se reducen a naftenos.

La composición del gas natural, varía según el lugar de procedencia, pero el metano siempre es el constituyente principal, acompañado por hidrocarburos de peso molecular bajo, así como de otros gases CO_2, H_2S y vapor de agua.

En la producción industrial del hidrógeno usando como materia prima el gas natural, se han ensayado varios procesos entre los que están los siguientes:(2)

A).- Pirólisis.- El proceso consiste en calentar el gas a temperaturas entre 1000° y 1 200°C, a las cuales se realiza la siguiente reacción principal:

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2$$

B).- Oxidación del gas natural con aire u oxígeno.-La realización de

de éste proceso se efectúa, mezclando aire u oxígeno con el gas natural en las cantidades convenientes, el gas resultante puede ocuparse en la síntesis de productos más o menos oxidados, como alcohol metílico, formol, etc. La reacción es difícil de controlar y frecuentemente se llega a la oxidación total del gas, tambien es frecuente el caso de que los compuestos intermedios o el CO_2, contaminen el producto deseado; por estas razones el proceso no es muy usado.

C).-Reformado del gas natural con vapor de agua.- La reacción entre el vapor de agua y el gas natural es fuertemente endotérmica y para efectuarla es necesario elevar la temperatura a 700°- 800°C, a pesar de este inconveniente el proceso tiene ventajas sobre los anteriores desde el punto de vista industrial, por lo que se ha desarrollado más que aqeullos.

Por otra parte, de los análisis que se dan en el cap.II, puede verse que la cantidad de metano presente en el gas natural, pocas veces baja del 80%, por lo que los cálculos se harán suponiendo que se trata solo de metano, sin cometer un gran error.

Los primeros en estudiar la reacción entre el vapor de agua y el metano fueron Sabatier y Senderens, después de ellos la estudiaron Newman y Jacob, queines encontraron la ecuación para el cálculo de la constante de equilibbrio basada en los datos para la energía libre.[2]

La conversión del gas natural en hidrógeno, se lleva a cabo en varias etapas y las reacciones que tienen lugar son:

1).- $CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$

2).- $CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$

3).- $C_2H_6 + 2H_2O \longrightarrow 2CO + 5H_2$

4).- $C_3H_8 + 3H_2O \longrightarrow 3CO + 7H_2$

5).- $C_4H_{10} + 4H_2O \longrightarrow 4CO + 9H_2$

6).- $CH_4 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H_2$

7).- $C_3H_8 + 6H_2O \longrightarrow 3CO_2 + 7H_2$

8).- $C_4H_{10} + 8H_2O \longrightarrow 4CO_2 + 13H_2$

9).- $C_5H_{12} + 10H_2O \longrightarrow 5CO_2 + 16H_2$

10).- $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$

11).- $C + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 2H_2$

12).- $CH_4 \longrightarrow C + 2H_2$

13).- $2CO \longrightarrow CO_2 + C$

14).- $CO_2 \longrightarrow CO + 1/2\ O_2$

15).- $H_2O \longrightarrow H_2 + 1/2\ O_2$

16).- $2CH_4 \longrightarrow C_2H_6 + H_2$

17).- $CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$

18).- $CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$

19).- $CO + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO_2$

20).- $H_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow H_2O$

Como se ve el sistema es bastante complejo y en los cálculos, solo se consideran las reacciones (1) y (2) y para las consideraciones que se harán en el cap. IV las reacciones (11) y (12).

La reacción (1) es fuertemente endotérmica y solo empieza a temperaturas superiores a 350°C, completándose hacia los 1 300°C; por otra parte la reacción (2) es ligeramente exotérmica y se realiza a temperaturas menores.

C A P I T U L O IX.

COMPOSICION DEL GAS NATURAL.

Como se ha dicho, el gas natural consiste fundamentalmente de metano y cantidades menores de hidrocarburos ligeros, como etano, propano, butanos, etc., vapor de agua y pequeñas cantidades de varios gases como - H_2S y CO_2.

A continuación en la tabla I, se dan los análisis de algunos gases:

Tabla I.-Análisis típicos de varios gases.[2, 3, 6]

Componente	Gas de Tabasco	Planta de lig. Minatitlán Ver.	Gas de dest. primaria.	Gas nat. de Chicago Ill
CH_4	87.50	23.50	63.40	85.30
C_2	5.70	15.40	21.00	5.50
C_3	2.50	13.00	8.30	5.60
$C_3^=$		21.50		
nC_4	1.90	9.30	3.20	1.90
iC_4	0.20	5.60	2.80	
nC_5	0.30	1.70	0.40	
iC_5	1.70	3.30		0.85
C_6, etc	0.18			0.73
H_2S	0.02	13.90	0.90	0.12
CO_2	trazas	1.00	trazas	trazas
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

Los métodos que se siguen para el análisis del gas natural son el de Podbielniak[5] y el cromatográfico.[6]

A)- METODO PODBIELNIAK (5)

Este método consiste en una destilación fraccionada de una mezcla para separar sus componentes , el aparato es pues una columna que efectúe la operación lo más eficiente posible , para hacer el análisis en una solap operación . La columna tiene un empaque de tela metálica, que representa un determinado número de platos teóricos, o bien un alambre en espiral que sirve para el mismo ob-

jeto, el diámetro del alambre generalmente es de 5.00 mm, en ambos casos la altura del empaque debe ser de 100 cm, la columna de vidrio, debe cubrirse interiormente con una película metálica con el objeto de evitar en lo posible pérdidas de calor por radiación. La parte inferior de la columna está conectada a un matraz de destilación, el cual se calienta por medio de una resistencia eléctrica que cubre totalmente al matraz para evitar condensaciones antes de tiempo. En el fond o del matraz y frente a la columna se encuentra una válvula para sacar muestras del producto que se está destilando.

En la parte superior del aparato se encuentra una botella con aire líquido que comunica con la columna y sirve para enfriar el reflujo.

Para medir la temperatura se cuenta con un sistema de termopares que penetran en la cámara de reflujo y cerca del condensador, los cuales van conectados a un sistema registrador de temperaturas.

Para regular la presión de los gases destilados, se usa un manómetro de mercurio conectado a la columna.

El gas destilado se recibe en matraces calibrados, los que comunica con otro manómetro semejante al anterior que mide la presión del gas que ha destilado, el aparato se completa con un sistema de vacío para eliminar los gases.

Como aditamentos del aparato, se tiene un matraz con sosa al 50% aproximadamente, para eliminar el sulfhídrico del gas; para secar la muestra se tienen además tubos con ascarita y cloruro de calcio.

Con el objeto de encontrar más fácilmente las temperaturas a las qu destilan los componentes de la mezcla, se tienen gráficas de presión d vapor contra la temperatura, siendo el parámetro la presión del lugar.

Se llama temperatura de corte a aquella en que ha terminado de destilar un hidrocarburo y empieza a hacerlo el que le sigue en volatilidad

La temperatura de corte no es la de ebullición del hidrocarburo en estado de pureza, pues no es constante y se selecciona cuando los vapo que destilan tienen un contenido alto del compuesto que se quiere separar y cantidades relativamente pequeñas de otros componentes de la - mezcla.

En la tabla II, se pueden ver las temperaturas de corte de los hi-- drocarburos más frecuentes en el gas natural:

TablaII.- Temperaturas de corte.

Gas	Presión en mm.	Temperatura de corte en °C.
CH_4	760	-128.90
C_2	760	-68.00
C_3	760	-32.50
iC_4	400	-11.00
nC_4	400	-4.00
iC_5	200	- 1.00
nC_5	200	15.00
iC_6	100	7.50
nC_6	100	22.00

B.- METODO CROMATOGRAFICO (6)

Los análisis presentados en la tabla I, se han hecho con un aparato de la casa Perkin Elmer Corp. modelo I54 y que se describe a continuació

El gas problema se debe transportar con otro llamado gas eluyente, - cuyo flujo se regula con un regulador de presión graduado de 0 a 30 psi El gas transportador llega derectamente a una celda de referencia de e conductividad térmica, que sirve para compensar las fluctuaciones de - presión y temperatura del eluyente y poder calibrar el aparato. Este - tiene dos columnas en forma de U con una longitud de 2.0 m y de 1/8" -

de diámetro, empacadas con un material inerte como gel de sílice o celita y un material apropiado para efectuar la cromatografía com n hexadecano, ftalato de dinonilo, etc.[6,8]

La muestra debe inyectarse lo más cerca posible, para evitar pérdidas por evaporación. Cuando la muestra es gaseosa , se inyecta por un dispositivo que tiene una válvula de tres pasos con una trampa para purgar la linea con el gas problema, cambiando de posición la válvula el gas fluye a la trampa y regresándola a su posición inicial el gas es arrastrado por el eluyente hacia la columna.

La parte sencible del aparato estácomunicada directamente con la salida de la columna para facilitar la salida de los gases. El detector consta de dos celdas de conductividad térmica conectadas a un puente de Wheatstone, una sirve de referencia y la otra para el registro, las celdas consisten de un alambre de platino con una resistencia de 20.0 ohm.

Si se colocan las dos celdas, una antes de la corriente gaseosa, y la otra despues de ésta, la resistencia en las celdas estará balancedas mientras pase el mismo gas, en el momento en que el eluyente transporte al gas problema, el circuito sufre una descompenzación que ocaciona diferencia de potencial, medida por un voltímetro conectado en los bornes del puente.

El circuito detector se alimenta con 6 baterias de 3.5 volts conectadas en paralelo, o bien por un reóstato conectado en serie con el puente de Wheatstone, que generalmente trabaja a 8.0 volts.

El control de la temperatura se hace por medio de un ventilador que hace circular el aire, que se calienta por medio de una resistencia conectada a un reóstato. Todo el sistema debe estar herméticamente cerrado y colocado al rededor de la columna y de las celdas de conductivi—

dad térmica.

Cuando el gas problema y el eluyente llegan a la columna, se efectúa la partición, que depende de los gases que componen la mezcla, cada uno de los cuales tiene un tiempo de retención, que es función de la temperatura, velocidad de flujo, composición y dimenciones de la columna.

Las cantidades relativas de cada componente de la muestra se obtienen integrando las curvas obtenidas en el cromatograma. Cada área parcial, representa la fracción mol de uno de los componentes, la que se divide por la suma total y se multiplica por cien, obteniéndose en esta forma el porcentage de cada uno de los elementos de la mezcla. Con una columna de las características siguientes, se han obtenido los tiempos de retención para los hidrocarburos que componen el gas natural; celita con n hexadecano, sencibilidad 16, presión 1.0 atms, temperatura 30°C flujo 30 ml/min, eluyente helio y volumen de la muestra 0.25 ml.

Tabla III.- Tiempos de retención.[6]

Componente	tiempo de retención.
CH_4	4 minutos 2 segundos
C_2	5 " 4 "
$C_2^=$	5 " 1 "
C_3	8 " 3 "
$C_5^=$	7 " 8 "
iC_4	12 " 9 "
nC_4	17 " 5 "
iC_5	35 " 0 "
H_2S	6 " 2 "

Comparando los dos métodos de análisis, se puede decir que el más conveniente es el cromatográfico lo mismo por su exactitud como por la rapidez con que se puede verificar

C A P I T U L O III.

C A T A L I Z A D O R.

El equilbrio de una reacción bajo condiciones constantes previamente establecidas, no se puede cambiar; sin embargo puede suceder que el sistema bajo esas condiciones, reaccione en un tiempo muy largo, para hacer que el proceso alcance más rápidamente su condición de equilibrio se usan substancias que reciben el nombre de catalizadores. Para realizar en escala industrial la reacción del gas natural con el vapor de agua, se usan catalizadores a base de niquel, cuyo contenido de niquel varía bastante, como se puede ver en la tabla V

Para determinar la efectividad del catalizador, se redujeron las muestras previamente por espacio de 18 horas con una corriente de hidrógeno a un espacio-velocidad de 5 hr^{-1} y a una temperatura cercana a 820°C, el análisis se efectuó en un aparato de Orsat y los resultados se calcularon con la siguiente ecuación:

(1)
$$\% \text{ reacción} = \left(1 - \frac{\%CH_4 \text{ en el producto seco}}{\%CH_4 + \%CO + \%CO_2 \text{ en el p.s.}}\right) \times 100$$

Los resultados se encuentran tabulados en la tabla IV

Tabla IV-

T °C	Material de construcción	espacio-velocidad $\frac{1}{hr}$	% de la reacción teórica.
815	ascoloy	20 000	0.90
930	inconel	20 000	0.50
930	ascoloy	20 000	3.70
930	inconel	20 000	1.30
930	ascoloy	20 000	7.50
930	inconel	20 000	7.20
930	cerámica	1 050	7.20

El ascoloy es un acero inoxidable de contenido bajo en niquel, por

que el tubo reactor en que se realizaron las experiencias anteriores, se construyó con éste material,

Los análisis de algunos catalizadores comerciales se pueden ver en la tabla

(2, 3, 7)

Tabla V.- Composición de catalizadores comerciales.

cat. Nº	dens. carga	constituyentes del catalizador en %						
		Ni	NiO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Fe_2O_3	CaO
1	1.02	4.7	6.0	80.6	10.[illegible]			
2	1.01	18.9	24.1	20.9	21.2	5.3		
2a	1.01	23.3	29.1	19.5	19.8	5.0		
2b	1.06	27.6		20.0	20.3	5.1	0.9	15.9
3	0.91	20.0	25.5	24.3	32.6	12.6	1.0	1.2
4	1.07	9.0	11.4	7.7	9.6	1.4	1.4	36.1
5	1.00	11.5	14.7	11.0	7.6	0.2	1.4	31.0
6	1.08	15.7	20.0	25.6	15.3	9.1	3.4	10.4
7	1.23	21.8	27.7	24.5	35.4	11.1		1.8

Con el uso, el catalizador va perdiendo actividad, debido al depósito de carbón que se forma en su superficie y debido tambien a la erosión; llegando un momento en que se hace incosteable la operación; por lo anterior , se ve que los datos sobre actividad y período de vida útil, del catalizador son de suma importancia. La tabla VI dá éstos datos para los catalizadores anotados en la tabla V, a diferentes valores del espacio-velocidad (fig 1) (7)

Tabla VI.- Actividades iniciales de los catalizadores, a 815°C.

S	Porcentage de la reacción teórica.							
	1	2	2a	2b	3	4	6	7
10 000	95	100	100	100	100	100	100	85
15 000	80	100			90	91	100	
20 000	72	100	99	100	87	72	100	58

25 000		100					100	
30 000	5		92	97	60			81
35 000	60	86			64		96	
40 000	59	87	92	97			95	44

Generalizando, se puede decir que los catalizadores que tienen la misma cantidad de niquel, tendrán aproximadamente la misma actividad inicial, no importando la forma en que se encuentren, ya sea granular en polvo, pastillas etc.

En la tabla VII se puede observar que a medida que la cantidad de niquél aumenta, el catalizador aumenta su actividad, (ver fig.2) lo propio acontece con una elevación de la temperatura, en la cual pasado un cierto límite, el catalizador empieza a disminuir su actividad, debido quizá a una sinterización de su superficie, la temperatura de sin-

Tabla VII. Efecto de la cantidad de Ni sobre la actividad a 815°C.

Cat.Nº	1	2	2a	2b	3	4	5	6	7
% Ni	4.7	18.9	23.3	27.6	20.0	23.3	30.7	17.8	21.8
S	porcentage de la reacción teórica.								
10 000	95	100	100	100	100	100	100	100	100
20 000	72	100	99	100	100	100	100	100	100
30 000	58	93	96	87	93	100	87		89
40 000	59	87	92	92	91	93	97	86	87
50 000		76	83	88	74	80	94	75	77
60 000		75	78	84	77	79	89	74	76

terización depende del soporte, forma y composición del catalizador. La tabla VII muestra la forma en que actúa el aumento de la temperatura sobre el catalizador, tambien se puede observar en la tabla VIII el efecto del espacio-velocidad, entre mayor sea ésta cantidad, menor se

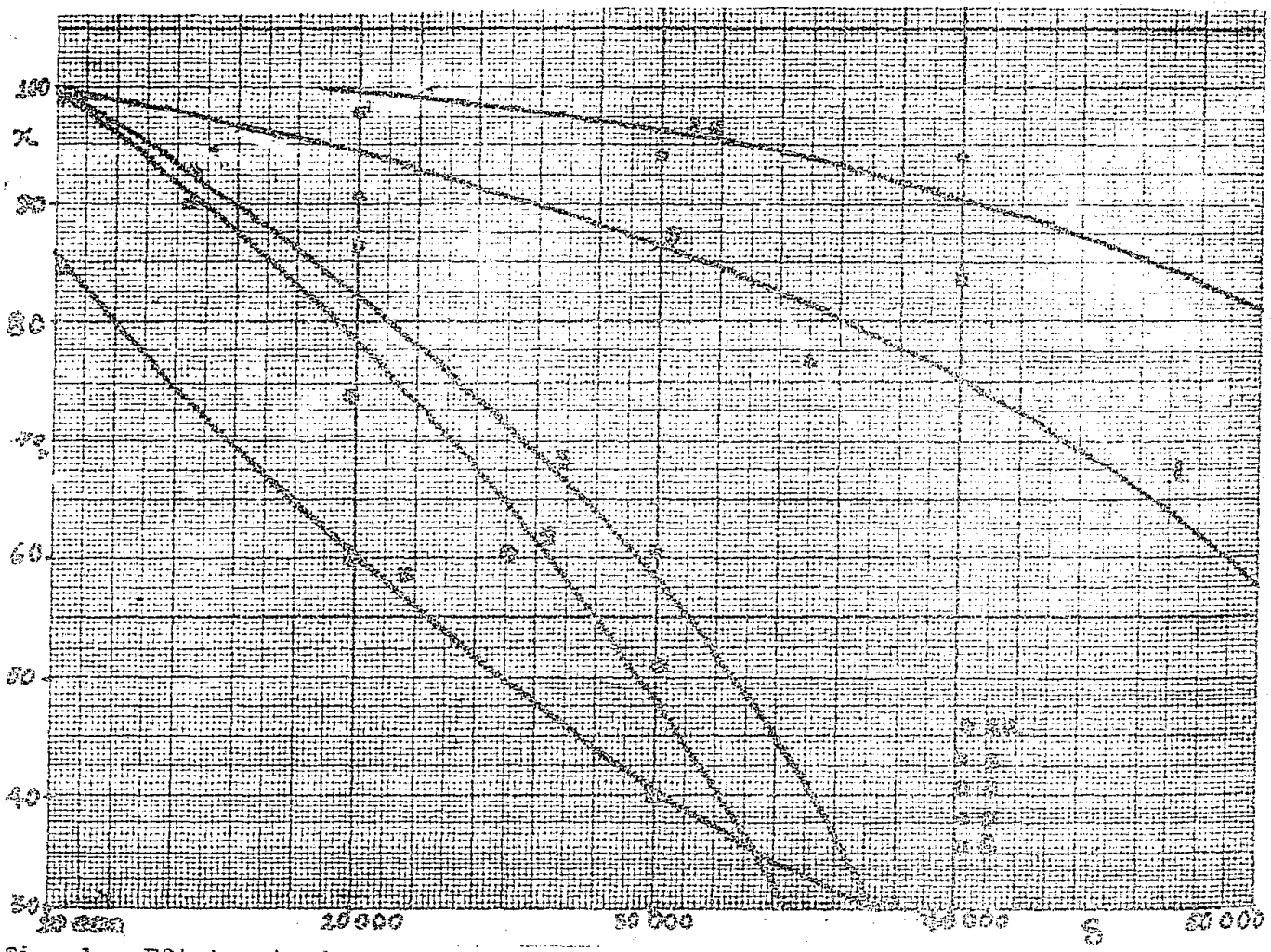


Fig. 1.- Eficiencia de varios catalizadores contra S a 815°C.

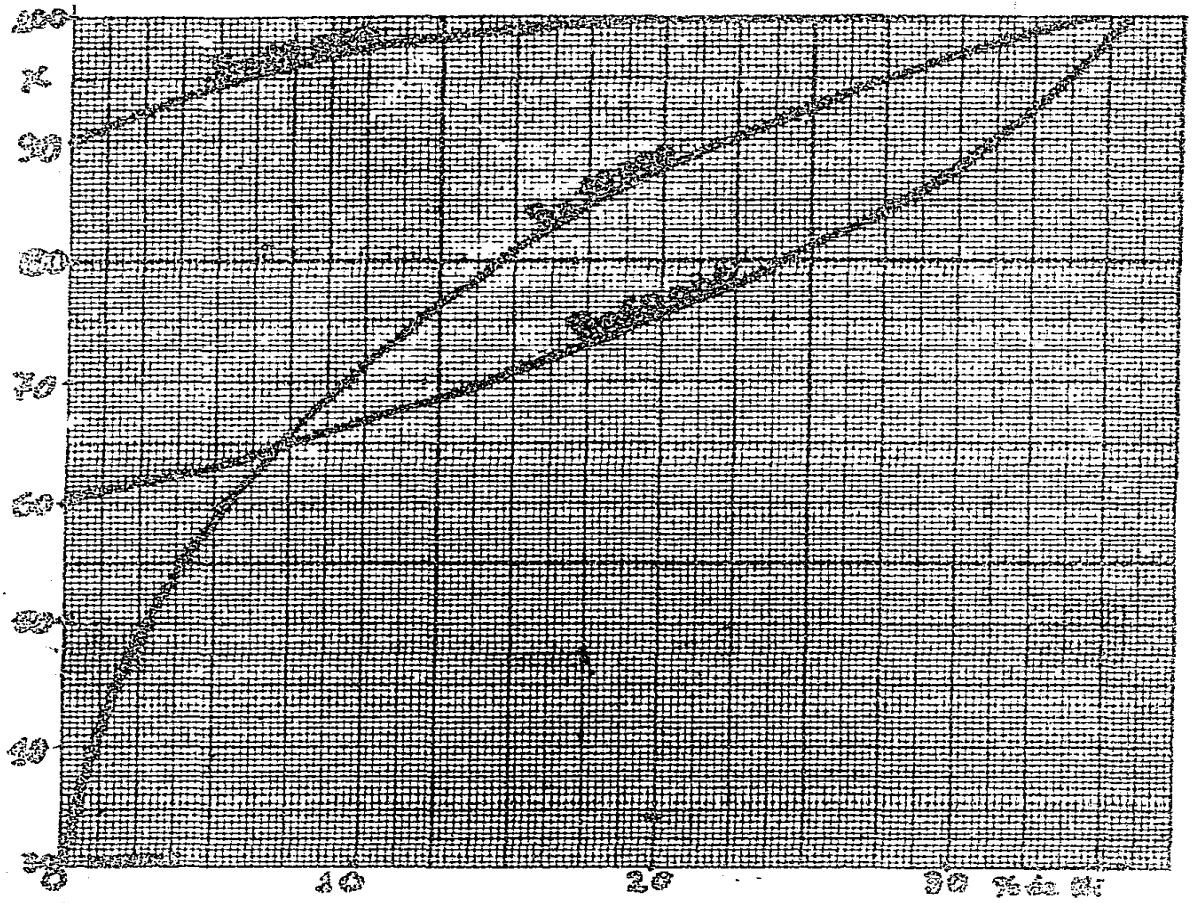


Fig. 2.- Conversión contra contenido de níquel.

[illegible] está graficada en la [illegible]

Tabla [illegible]

S	700°C	815°C
	% de la reacción teórica.	
800	100	
3 200	100	
6 400	93	100
10 000	61	95
15 000		80
16 000	37	
20 000	29	72
25 000		65
30 000		58

En la tabla [illegible], se muestra el efecto de las temperaturas muy eleva (7)

Tabla [illegible] -Efecto de las temperaturas elevadas sobre la actividad.

cat.No	S = 500			S = 1000			S = 3000		
	ant.	despues		ant.	despues		ant.	despues	
	815°C	980°C	1100°C	815°C	980°C	1100°C	815°C	980°C	1100°C
1	95	93	38[a]	94	96	28[a]	88	87	21[a]
2	95	100	38[a]	90	94	42	75	79	21[a]
3	98	94	61	80	82	28[a]	70	69	3[a]
4	100	98	60	90	98	27[a]	75	78	4[a]
5	95	93	43	85	82	7[a]	70	71	0
6	100	98	63	90	87	33	80	78	13[a]
7	100	100	68	100	100	51	92	100	43

das sobre el catalizador, a varios espacios-velocidad. Los términos - marcados con una (a) se comprobaron dos veces.

El periodo de vida útil del catalizador usado en la reacción entre el gas natural y el vapor de agua, es de 6 a 10 años, dependiendo del

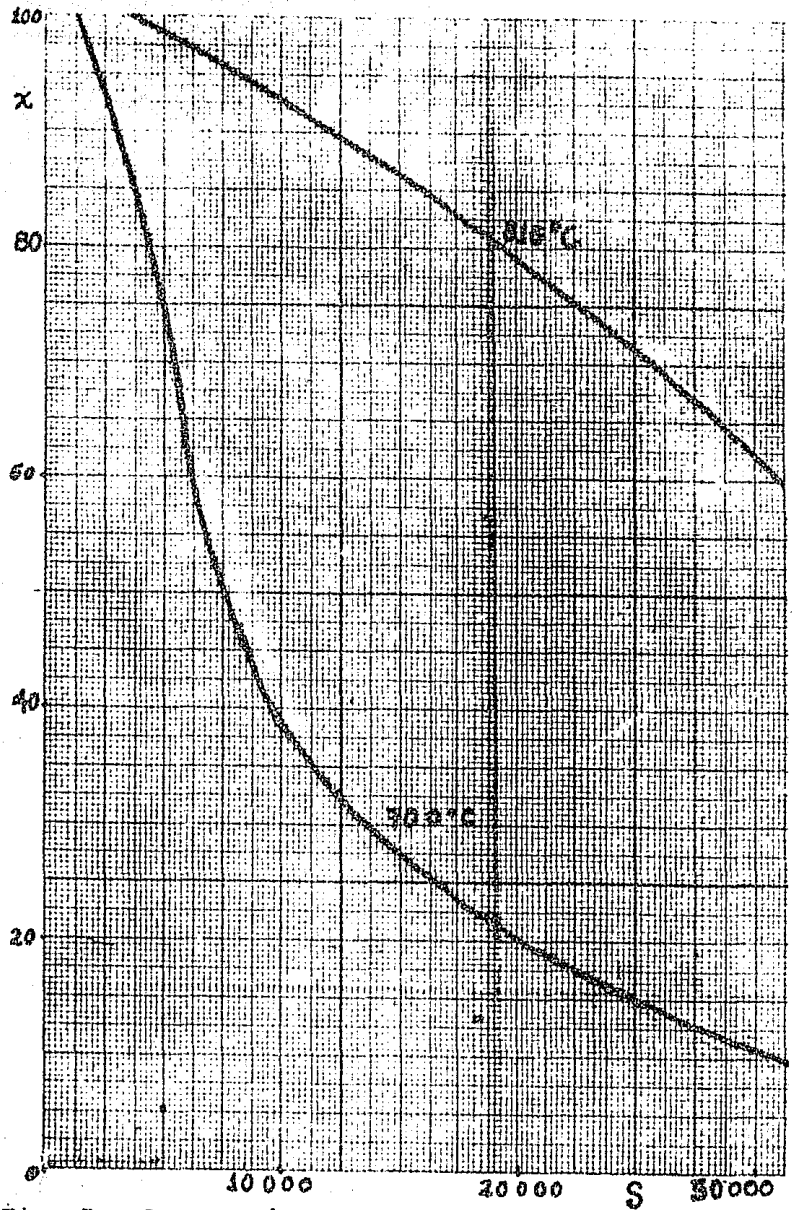


Fig. 3.- Conversión contra S a varias temperaturas.

tipo de catalizador usado y de las condiciones en que se opere.

Ultimamente se ha estado obteniendo hidrógeno a patír de otros - hidrocarburos diferentes del metano, usándose catalizadores de los tipos marcados con los números 2 y 7 , que presentan una gran actividad, sin que se deposite sobre ellos una gran cantidad de carbón. Estos catalizadores tienen una vida media de 3 a 6 años.

El catalizador señalado con el número 7 , se ha usado extensamente en el reformado de hdrocarburos de peso molecular medio, y trabaja a una temperatura óptima de 980°C, que es muy conveniente desde el punto de vista de la conversión, como se puede observar en la figura 7 en la que están graficadas las temperaturas contra la conversión "x". El catalizador pierde actividad rápidamente y se sinteriza al llegar a los 1 200°C.

Los compuestos que contienen en su molécula átomos de azufre, envenenan rápidamente al catalizador, en éste caso la actividad se puede regenerar, pasando una corriente de aire caliente sobre el catalizador, para oxidar los compuestos de azufre.

Los datos necesarios para obtener la gráfica de la figura fueron obtenidos en un reactor experimental de lecho fijo, que se describe a continuación.

El reactor consta de las siguientes partes: (fig. 6)

1).- Un sistema para la alimentación, que consiste en un dispositivo para la carga del gas y otro para la carga del vapor de agua.

2).- Un sistema para el recalentamiento del vapor de agua.

3).- Dos hornos eléctricos con el objeto de elevar y mantener la temperatura de reacción.

4).- Un tubo reactor de lecho fijo fabricado con acero inoxidable.

5).- Un sistema de enfriamiento.

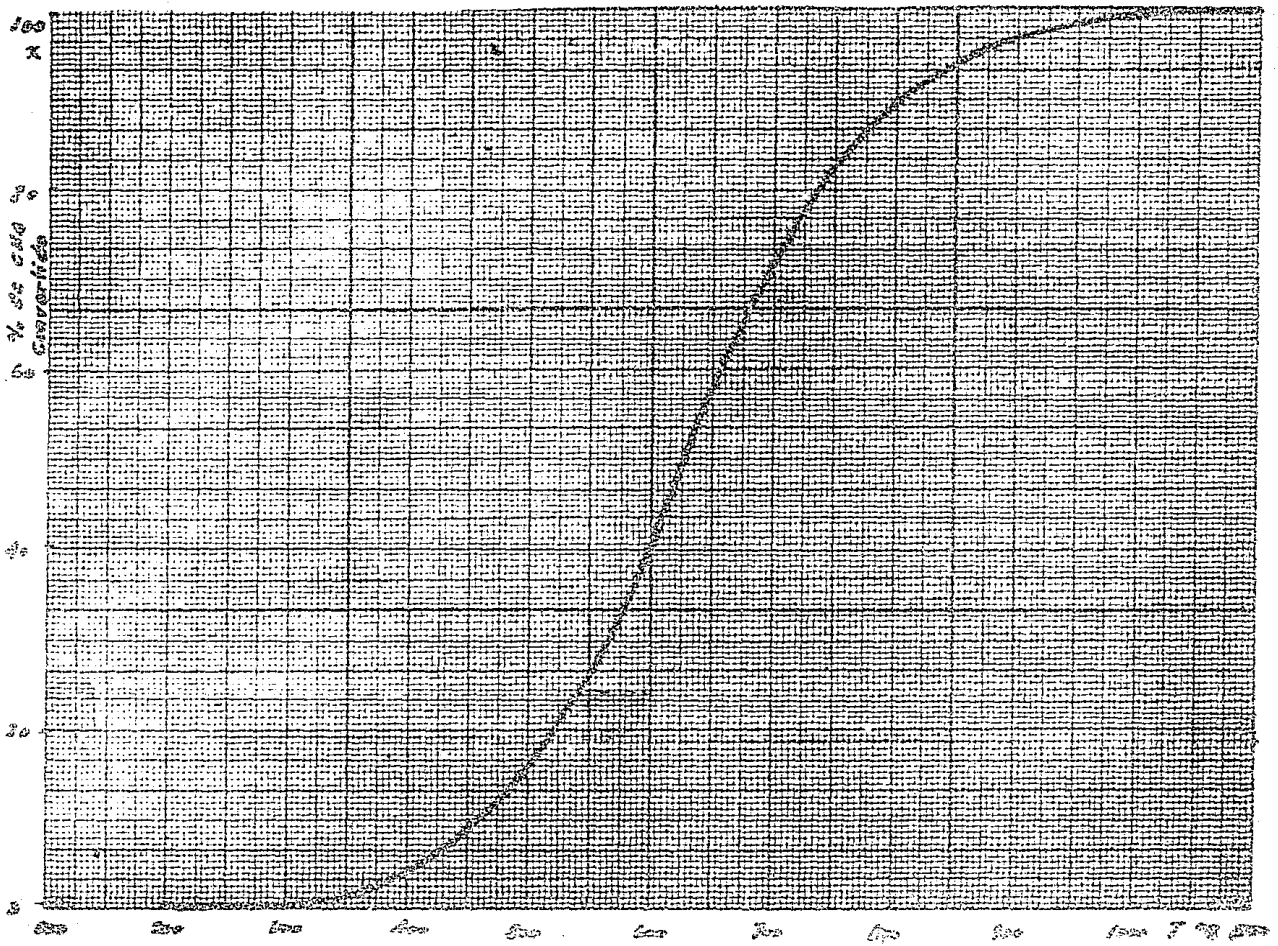


Fig. 4.- Conversión contra temperatura.

b).- Para medir las presiones, temperaturas y flujos de los gases, se instalaron los aparatos necesarios.

La disposición del aparato se efectuó de la siguiente manera: el gas natural, que se encuentra almacenado en tambores cilíndricos y cuya presión es de aproximadamente 12 kg/cm^2, se burbujea sobre una solución de sosa al 50 %, que sirve para eliminar todo lo posible el H_2S y el CO_2, que se encuentran presentes en el gas.

El agua necesaria para la reacción se tomó de la red de distribución municipal, la cual se hirvió y el vapor se recalentó pasándolo por un tubo de acero cubierto con porcelana y calentado por una resistencia eléctrica.

El material con que se construyó el reactor experimental fué acero inoxidable cromo-níquel 19-10, de 1/2" de diámetro, conectado a un horno eléctrico para su calentamiento. La longitud del hornoes de 13.0".

El catalizador se distribuyó lo más uniformemente posible dentro del tubo reactor y éste último se acomodó al centro del horno.

Antes de alguna prueba se aseguró que los gases entubieran suficientemente calientes, para lo cual se recurrió a un lecho de porcelana porosa calentada por una resistencia eléctrica y puesto en la entrada del reactor. Con el objeto de uniformar el flujo de los gases, una parte del tubo reactor se dejó sin catalizador y su lugar fué ocupado por trozos de porcelana poroza.

La energía consumida en el proceso fué de 740 watts/hr, llegando a una temperatura máxima de 1100°C, controlada por medio de un termostato para seguridad del equipo, pues a mayores temperaturas se podía fundir la resistencia.

En los extremos del aparato se conectaron válvulas de muestreo para sacar muestras de la alimentación y del producto, en caso necesario.

Se completó el aparato con un enfriador, para abatir la temperatura de los gases producidos y condensar el vapor de agua que los acompaña.

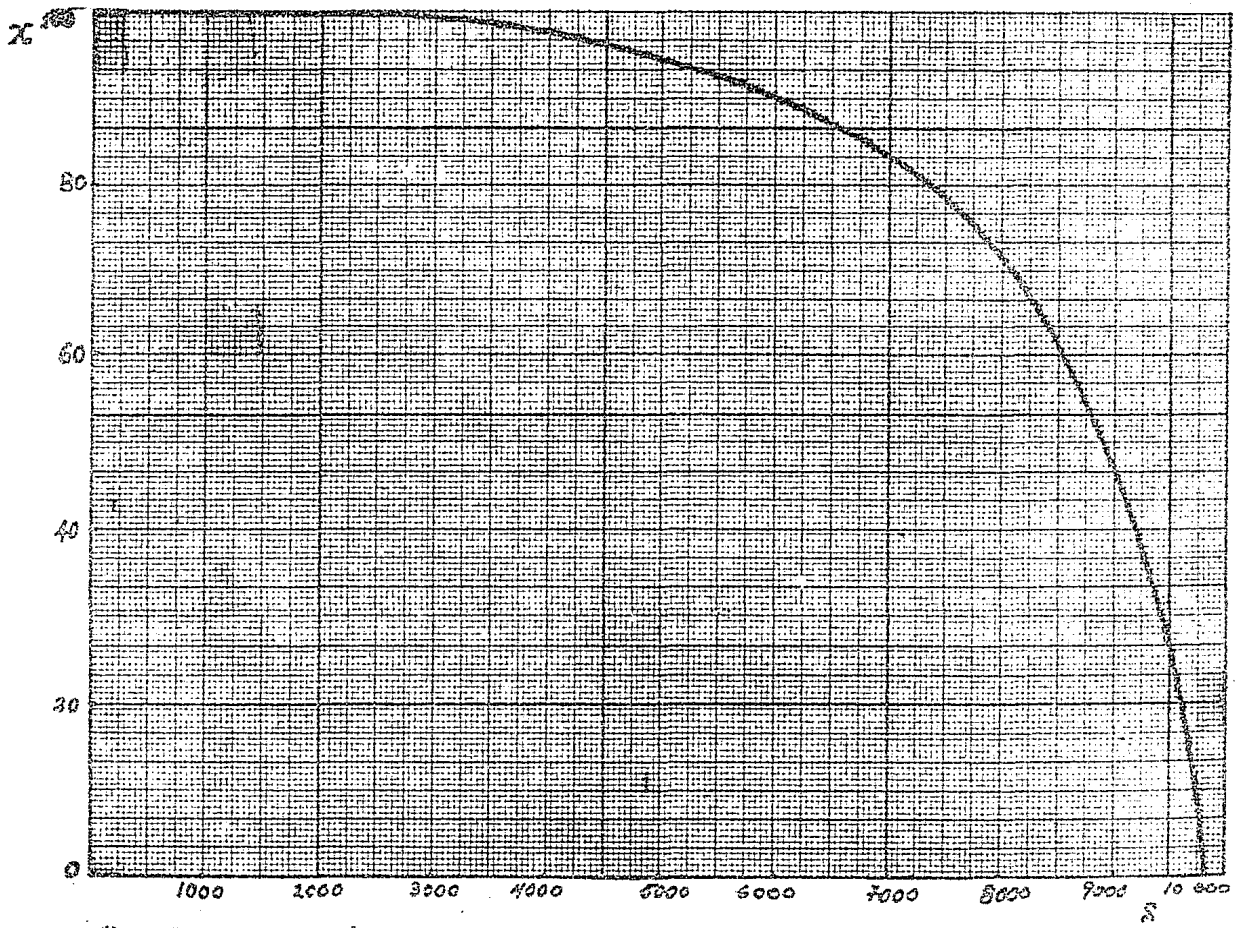


Fig. 5.- Conversión contra S para el catalizador #7 a 730°C.

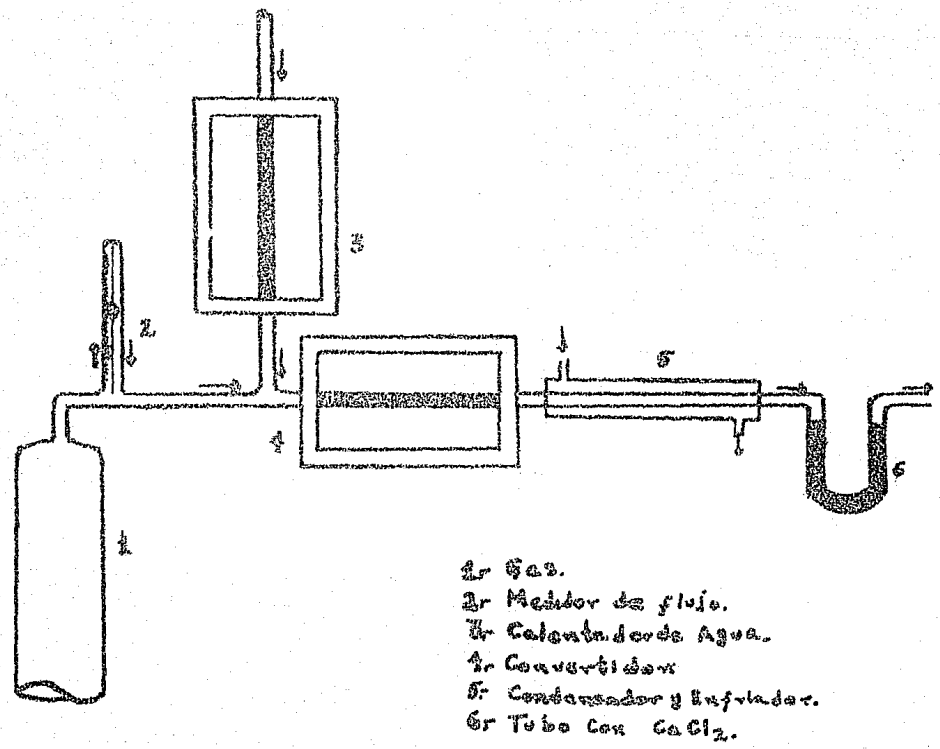


Fig 6: Esquema del Aparato experimental.

El aparato funciona de la siguiente manera:

El tubo reactor se calentó hasta la temperatura de reacción, que se mantuvo constante cuando pasba el vapor de agua, antes de que pasara la mezcla reaccionante H_2O / CH_4 en la relación de 2.0 / 1.0.

Tabla X .- Datos experimentales, a 730° C.

F l/hr	W g cat.	S hr^{-1}	CO_2	CO	H_2	x
55	24	2 300	13.0	9.2	77.8	100
85	24	3 540	13.2	9.2	77.6	100
120	24	4 450	13.0	9.2	77.5	98
140	24	5 850	12.8	9.0	77.1	95
170	24	7 100	12.6	8.9	76.4	91
200	24	8 330	12.1	8.5	75.3	83
227	24	9 480	10.2	7.4	72.2	63

El aparato se calibró inyectando nitrógeno y una vez que se alcanzó el equilibrio, se substituyó con la mezcla reaccionante.

Antes de sacar una muestra para el análisis, el flujo se mantuvo constante durante 25-30minutos, para que las reacciones alcanzáran su condición de equilibrio. El análisis del producto se hizo en un aparato Orsat verificándose con intervalos de 15 a 20 minutos, los resultados se han resumido en la tabla X, los cálculos de la conversión a partir de éstos datos, se realizaron por medio de la ecuación (I).

C A P I T U L O IV.

DEPOSITO DE CARBON SOBRE EL CATALIZADOR.

Uno de los problemas que se encuentran en la operación de plantas en las que se verifican reacciones catalíticas con hidrocarburos a temperaturas altas, como la desintegración o"craking" o la reacción que se estudia, es el depósito de carbón sobre la superficie del catalizador.

En el caso presente, éste depósito es mayor, a medida que la relación H_2O/CH_4 disminuye, siendo máximo cuando la cantidad de agua es cero, es decir que se verifica una pirólisis del gas natural.

La cla se de depósito carbonáceo depende de la composición química del catalizador, capacidad de adsorción, tipo de la superficie de el catalizador, etc.

Se ha establecido una fórmula aproximada para el depósito de carbón sobre el catalizador y es $(C_3H_4)_n$ [9], el cual tapa el poro del material catalítico, dificultando la adsorsión, disminuyendo en ésta forma la actividad del catalizador. En ciertos casos éste depósito puede removerse, pasando una corriente de aire caliente sobre el lecho.

Si se considera la depositación de material carbonáceo como una reacción química, puede escribirse una ecuación de velocidad para este fenómeno, así :

(1) $$\frac{d(R_aA)}{d\tau} = k\, R_n\, A$$

donde τ = tiempo; R_a = hidrocarburo con "a" átomos de carbono; k = constante de velocidad de reacción y R_nA = depósito de carbón.

Ahora bien si $C = R_aA$ = % en peso de carbón depositado, la (1) queda :

(2) $$\frac{dC}{d\tau} = kR_n\, A$$

Cualquier mecanismo por el cual alguna molécula R_a reaccione sobre un catalizador, para formar un depósito de carbón, tendrá una ecuación semejante a la (2), así:

(3) $\frac{d(RaA)}{d\tau} = k\, R_a\, A$

De la (3), entre mayor es el número de átomos de carbono en la cadena del hidrocarburo reaccionante, la cantidad de carbón depositado, será mayor, sin importar laposición ni el espesor del lecho catalítico.

La influencia del espacio-velocidad, sobre la cantidad decarbón depositado sobre la superficie del catalizador, se puede deducir de la ecuación de los gases ideales, por lo tanto,

(4) $n = \frac{P\,V}{R\,T}$

en ésta ecuación V = volumen del reactor menos volumen del catalizador.

Por otra parte, si la actividad del catalizador es grande, el depósito de carbón será pequeño, inversamente, cuando el catalizador posea una actividad pequeña, el carbón producido sobre su superficie será grande. De lo anterior se puede suponer que el depósito de carbón varía inversamente con el area del catalizador por unidad de superficie, ya que la actividad es directamente proporcional a la superficie específica del catalizador, según ésto :

(5) $\frac{dC}{d\tau} = \frac{k\,P\,V}{R\,T\,C}$; entegrando la ecuación (5) entre los límites 0 y C; y 0 y τ , queda:

(6) $C^2 = \frac{2\,k\,P\,V\,\tau}{R\,T}$

Cuando el reactor opera a temperatura, presión y espacio-velocidad constantes, la ecuación (6) se reduce a la forma

(7) $C = K\,\tau^{0.5}$

La validéz de la ecuación (7), se ha comprobado con datos experimentales, graficando log C contra log τ, con los que se han obtenido

lineas rectas, en las que el exponente de $\bar{\sigma}$ varía de 0.38 a 0.53, para varios tipos de carga con diferentes catalizadores; los resultados anteriores demuestran la validéz del mecanismo propuesto.

Para calcular la cantidad de carbón depositado a una temperatura cualquiera, con los datos correspondientes obtenidos a otra temperatura, es necesario expresar la constante de velocidad de reacción de la ecuación (6) como función de "T", es decir usando la ecuación de Arrhenius, así se tiene:

(8) $$k = B e^{-E/RT}$$

agrupando los términos constantes en uno solo y substituyendo en la ecuación (6), queda :

(9) $$C^2 = \frac{K' \bar{\sigma}}{T} e^{-E/RT}$$

La ecuación anterior se cumple en un reactor de lecho fijo, cuando se mantienen la temperatura y la presión constantes.

Si se usa la ecuación (9) para dos temperaturas diferentes, se puede conocer la cantidad de carbón depositado, si se conocen los datos para una de las temperaturas , así :

(10) $$\frac{C_1^2}{C_2^2} = \frac{T_2 \bar{\sigma}_1}{T_1 \bar{\sigma}_2} e^{-E/R(T_2 - T_1)}$$

La ecuación (10), se puede usar solo en el caso de que se conozca la energía de activación "E", que para el caso presente tiene un valor de 19 700 cal./g mol.

Por otra parte, las condiciones para que no haya depósito de carbón, con el sistema en equilibrio son; mantener una relación de vapor de agua a gas natural mayor a la unidad, y no elevar demasiado la temperatura. A 600°C y para las reacciones más importantes parael caso

que se discute, las constantes de equilibrio son[14]:

(1) $CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$ $K_1 = 0.574$

(2) $CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$ $K_2 = 2.210$

(10) $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$ $K_{10} = 0.269$

(12) $CH_4 \longrightarrow C + 2H_2$ $K_{12} = 2.130$

(13) $2CO \longrightarrow C + CO_2$ $K_{13} = 8.140$

(14) $CO_2 \longrightarrow CO + 1/2\ O_2$ $K_{14} = 4.95 \times 10^{-13}$

(15) $H_2O \longrightarrow H_2 + 1/2\ O_2$ $K_{15} = 1.12 \times 10^{-12}$

(16) $2CH_4 \longrightarrow C_2H_6 + H_2$ $K_{16} = 5.51 \times 10^{-5}$

A ésta temperatura se debe agregar suficiente vapor, para que se cumplan las siguientes relaciones:

$$\frac{a_{H_2}^2}{a_{CH_4}^2} \geqslant K_{12} \quad y \quad \frac{a_{CO} \times a_{H_2}}{a_{H_2O}} \leqslant K_{10}$$

Si la primera relación es mayor que K_1, entonces el carbón que se encuentra depositado reacciona con el hidrógeno para dar metano ésto quiere decir que el equilibrio en ésta reacción se desplaza a la izquierda, hasta que la constante de equilibrioquede reducida al valor de K_{12}. Si la segunda relación es menor a K_{10}, entonces el carbón depositado reacciona con el vapor de agua hasta que la relación alcance el valor de K_{10}, para las condiciones establecidas.

A la temperatura de 600°C, las reacciones (14), (15) y (16), indican que el oxígeno y el etileno existen en cantidades muy pequeñas

Si la relación H_2O/CH_4, es suficientemente grande, la composición de equilibrio, se puede calcular haciendo uso de las reacciones (1) y (2) solamente, considerando que las reacciones en las que se deposita carbón son despreciables.

Se han calculado varias relaciones de equilibrio, suponiendo que

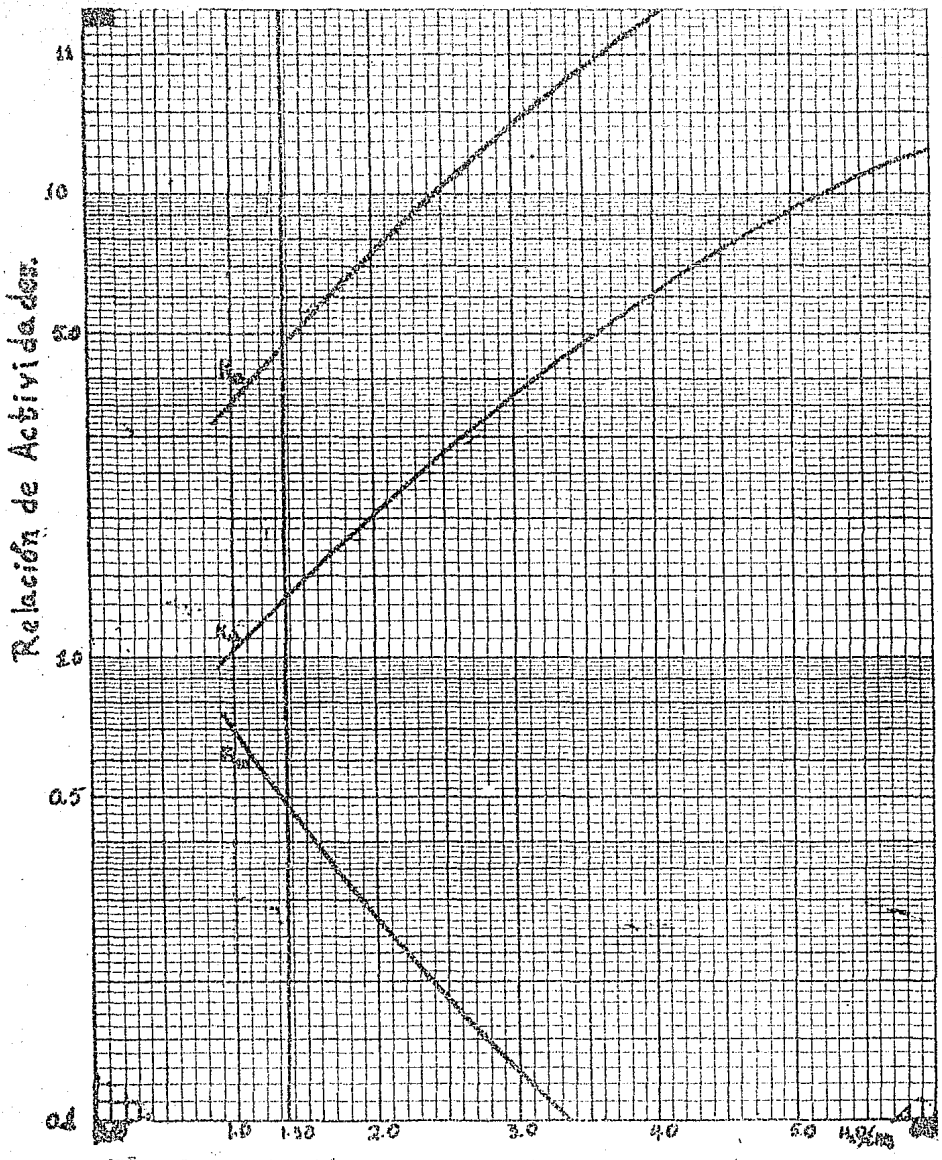


Fig. 7.- Relación de actividades contra H_2O/CH_4.

no hay depósito de carbón, las cantidades resultantes se han graficado contra H_2O/CH_4 , como lo muestra la figura 7.

La relación mínima de vapor de agua y metano es aquella en que se cumplen las condiciones siguientes; a^2_{H2}/a_{CH_4} y $a_{CO} \times a_{H_2} / a_{H_2O}$, iguales respectivamente a K_{12} y K_{10}, a la temperatura de 600°C, la relación mínima es, H_2O / CH_4 = 1.38.

En la operación de una planta, el equilibrio solo se alcanza eventualmente y se deben tomar en cuenta para el cálculo algunas otras variables, como las velocidades de reacción de algunas de las reacciones anteriores.

Si la reacción (12) es rápida y la (10) es lenta, se depositará carbón, sin importar el valor de la relación vapor de agua-gas natural alimentada.

Si la reacción (1) es muy rápida y las (12) y (13) son relativamente lentas, se puede operar la planta a relaciones vapor de agua gas natural , relativamente bajas, sin que el depósito de carbón sea apreciable.

C A P I T U L O V.

DESCRIPCION DEL PROCESO.

En la planta que se describe a continuación, se ha tenido en cuenta que la composición de la carga pueda variar, es decir que se pueden procesar diferentes tipos de gas, en los que puedan existir hidrocarburos de peso molecular medio, como hexanos y aún heptanos.(11)

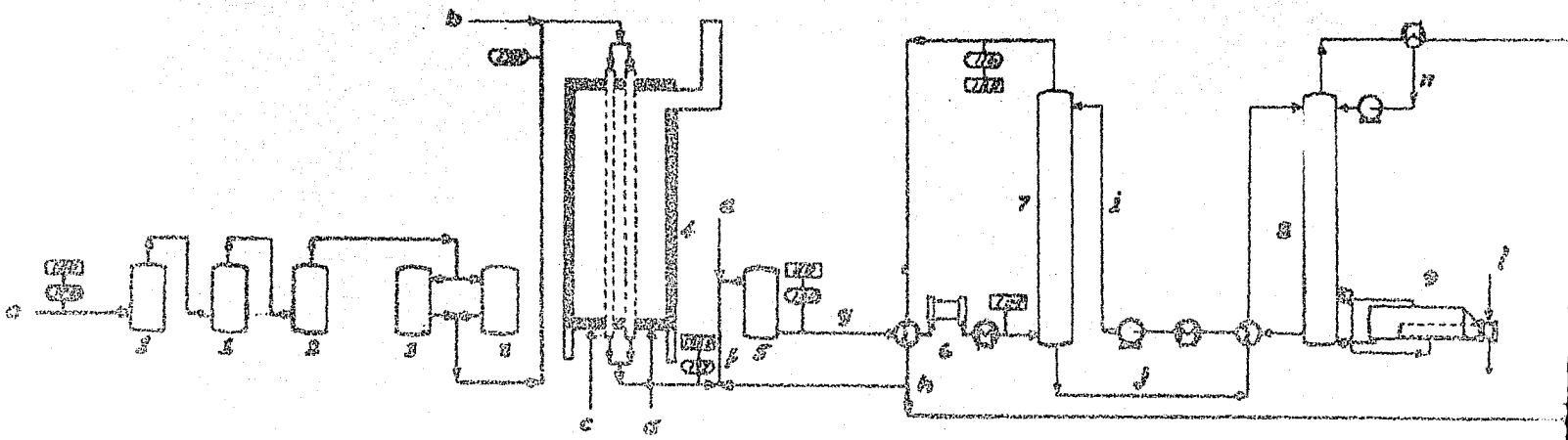
En el diagrama de flujo (fig. 8) que la presión a que se trabaja es al rededor de 10 kg/cm^2, lo que se debe a que el gas alimentado ya viene comprimido, ahorrándose por éste concepto el costo de los gases producidos (H_2 y CO_2).

Antes de que el gas entre al reactor, se deben eliminar lo mejor posible los compuestos de azufre, los cuales de no quitarse, a la larga desactivarán el catalizador.

Los compuestos de azufre, pueden ser orgánicos o inorgánicos, los primeros se eliminan pasándo los gases por un lecho de carbón activado.

El principal compuesto de azufre que acarrea el gas, es el H_2S , que se elimina burbujeando el gas por dos tanques que contienen sosa al 50 %, la cual debe removerse periódicamente, para evitar que se agote totalmente, éste baño cáustico está seguido de otro baño con agua, para remover las trazas de sosa que pueda acarrear el gas.

El segundo paso consiste en varios recipientes que contienen carbón activado con el objeto de remover,como ya se dijo los compuestos orgánicos de azufre, los tanques estánpor pares, para que cuando uno esté trabajando, el otro este´regenerándose, los dos funcionan pues en forma alternativa. Para regenerar el carbón activado, se pasa vapor de agua a travéz del lecho. Después de un cierto número de ciclo



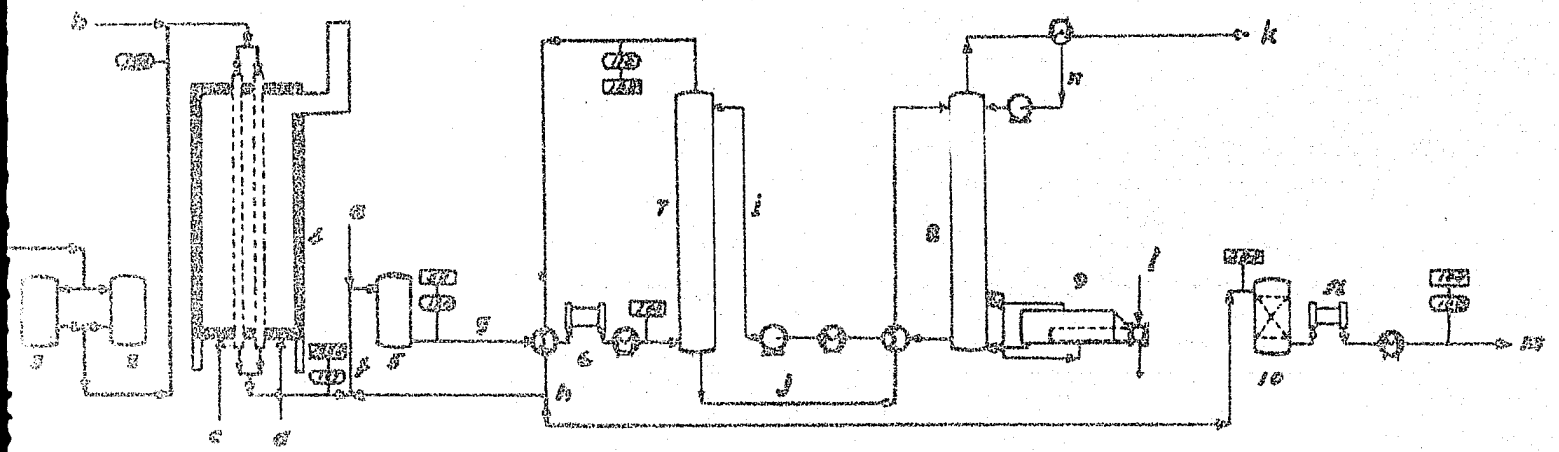
1.. Tanque de fuente con diesel
2.. Tanque de fuente con agua
3.. Tanques de vapor extraído
4.. Horno
5.. Convertidor
6.. Enfriador de aire
7.. Absorbedor de CO_2
8.. Reactivador
9.. Reabsorbedor
10.. Metanizador
11.. Enfriador de aire

a.. Alimentación
b.. Vapor
c.. Combustible (gas)
d.. Idem
e.. Vapor
f.. Gas reformado
g.. Gas convertido
h.. Condensado
i.. Solución de amina pobre
j.. Solución de amina rica
k.. CO_2
l.. Vapor

m.. Hidrógeno
n.. Condensado.

Temperatura °C
Presión PSIG

Fig. 8:- Diagrama de Flujo.



... diente
... agua
... ntrado

a.. Alimentación
b.. Vapor
c.. Combustible (gas)
d.. Idem
e.. Vapor
f.. Gas reformado
g.. Gas convertido
h.. Condensado
i.. Solución de amina pobre
j.. Solución de amina rica
k.. CO_2
l.. Vapor

m.. Hidrógeno
n.. Condensado.

Temperatura °F
Presión PSIG

...a Flujo.

de regeneración el carbón ya no recobra la actividad suficiente para mantener las condiciones del proceso, por lo que periódicamente se tendrá que cambiar.

Una vez que se ha removido el azufre, la carga se mezcla con vapor de agua sobre calentado en la proporción conveniente, despues de cual se introduce en el reactor.

El reactor consiste en una cámara vertical de combustión, en la que se han instalado los tubos de acero al cromo-niquel, en los que se carga el catalizador (ver fig. 9), en éste proceso la temperatura de operación es de aproximadamente 750° C.

Como se ha visto la reacción (1) esfuertemente endotérmica y el calor que requere prara efectuarse, es suministrado por la combustión de gas o combustóleos, los que se queman dentro de la cámara de combustiónde1 convertidor.

Los tubos donde se verifica la reacción, están colocados en grupos y el catalizador, como lo muestra la figura, está soportado dentro del espacio anular que existe entre los tubos, los gases de calentamiento circulan por el espacio que queda en el tubo de menor diámetro.

En el caso de que no se requiera un producto de elevada pureza , el reactor se puede operar con valores altos del espacio-velocidad y temperaturas relativamente bajas comparadas con las valores usados para el caso de un producto muy puro como es el caso de la síntesis del amoniaco.

El gas que sale del convertidor, tiene una composición aproximadamente igual a la que se muestra en la columna (1) de la tabla XI, cuyos datos se han calculado en base seca.

El gas que sale del convertidor se enfría hasta una temperatura de

370° C, que es la temperatura conveniente para realizar la reacción (2), el abatimiento de la temperatura se hace por medio de una mezcla de vpor de agua y agua.

La reacción (2) se verifica en el horno de reformado, que usa catalizador de fierro, la composición del gas al salir de éste paso, se muestra en la columna (2) de la tabla XI

Tabla XI

Componente	(1) gases del convert.	(2) gas reformado.	(3) gas del absorbedor.	(4) producto
H_2	70.20	72.50	94.33	98.15
CO	9.20	0.90	1.65	5ppm
CO_2	15.10	21.50	0.45	
CH_4	5.50	5.10	3.57	1.85

Con anterioridad se dijo que la reacción (2) es ligeramente exotérmica y al salir el gas del horno de reformado tiene una temperatura de 400°C más o menos, el exceso de calor y el CO_2 que acompañan al gas se quitan por medio de unos enfriadores y por un absorbedor Girbotol, respectivamente.

La planta Girbotol emplea una solución de monoetanol amina en agua, para absorber el CO_2, según la reacción siguiente:

$$2\ RNH_2 + CO_2 + H_2O \longrightarrow (RNH_3)_2\ CO_3$$

ésta reacción se efectúa de derecha a izquierda a temperaturas mayores de 100°C, y de izquierda a derecha a temperaturas entre 40°-70° C, es decir los ciclos de regeneración y absorsión respectivamente.

El CO_2 desprendido se descarga a la atmósfera o se comprime para su utilización posterior. La solución que sale del reactivador se recircula al absorbedor contínuamnente hasta que se agota la solción de monoetanol amina.

En los procesos en que se tengan que separar H_2S y CO_2 juntos o

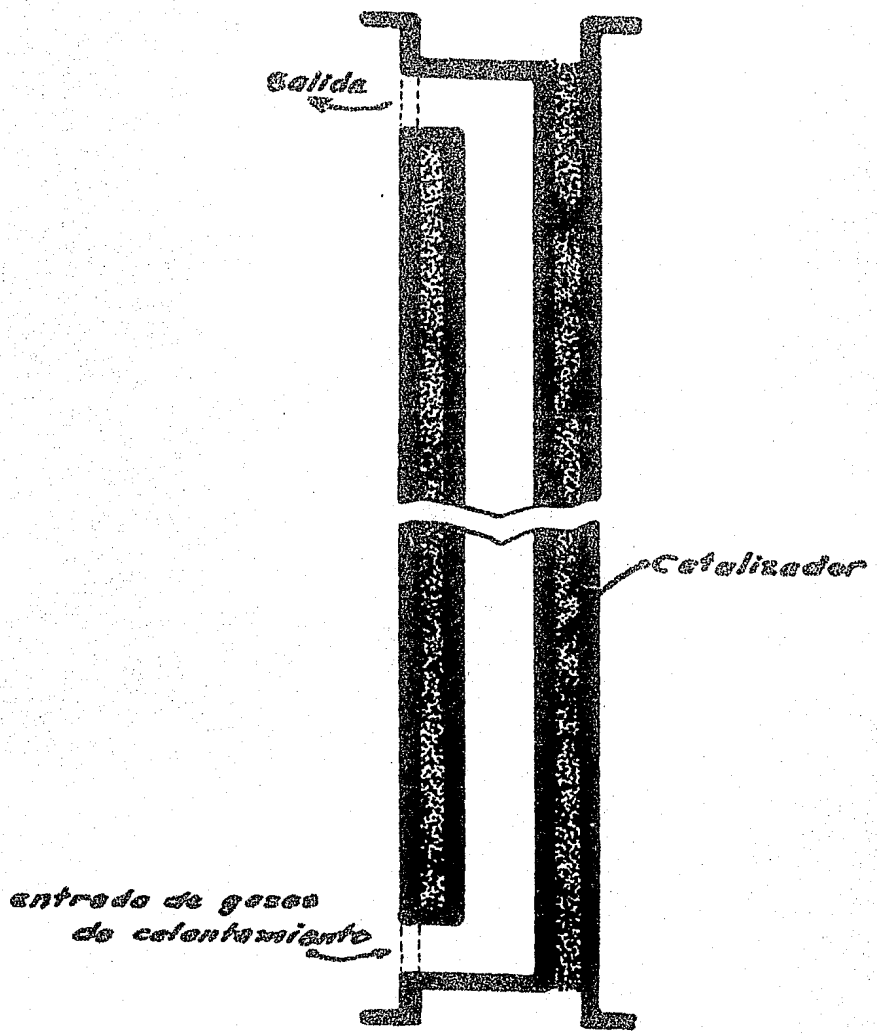


Fig. 7.- Sección de un tubo del convertidor

cada uno por separado, se pueden usar indistintamente soluciones acuosas de monoetanol amina (MEA) o dietanol amina (DEA), siempre que no haya producción de sulfuro de carbonilo; cuando éste es el caso, no se puede usar la solución de MEA por que forma con aquel un compuesto muy estable, entonces se emplea la solución de DEA.

La composición de los gases al salir del absobedor, es la que se muestra en la columna tres de la tabla XI

La eliminación de los óxidos del carbono CO y CO_2, se realiza en un reactor o metanizador , en el que se realizan las reacciones siguientes:

(17) $CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$

(18) $CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$

las cuales toman lugar a una temperatura de 260°C aproximadamente , usándose catalizador de niquel, la temperatura se alcanza por intercambio de calor entre los gases que entran y que salen del caonvertidor de CO.

Como estas reacciones son exotérmicas, el gas a la salida del metanizador tiene una temperatura de 350°C, que se abate con una mezcla de vapor y agua.

La composición del gas final se dá en la columna 4 de la tabla XI y sale a una presión de 8-9 kg/cm^2, a una temperatura de 40°C.

C A P I T U L O VI.

BALANCES DE MATERIA Y ENERGIA.

En el capítulo II, se dieron los análisis para varias muestras de gas natural de diferente procedencia; en ellos se véclaramente que el gas natural consiste, fundamentalmente de metano; teniendo presente este hecho, los cálculos de los balances de materia y energía, se han realizado considerando al gas natural como metano puro, sin que por ésto se cometa un error de consideración.

A.- BALANCE DE MATERIAL.

Se supone en los cálculos que se va a producir el hidrógeno necesario en la síntesis de 200 ton/dia de NH_3, así se tiene:

$1/2\ N_2 + 3/2\ H_2 \longrightarrow NH_3$

$17 : 3 = 200 : x'$; $x' = 35.30$ ton H_2 / dia ; $x = 1470$ kg H_2/hr.

Base; 1 hora de operación.

De las reacciones (1) y (2), se obtiene la reacción (6) y de ésta se calcula la cantidad de hidrógeno total:

(6) $CH_4 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H_2$

a).- Cantidad de metano necesario:

$16 : 8 = y' : 1\ 470$; $y' = 2\ 940$;

como la reacción se completa hasta el 98% se tiene:

$(1\ 470 \times 0.98) : 2\ 940 = 1470 : y$; $\therefore$ $y = 3\ 000$ kg CH_4/hr.

b).- La cantidad de vapor de agua es:

$36.0 : 8.0 = z' : 1\ 470$; $z' = 6\ 610$, se debe tener en cuenta que para evitar la depositación de carbón sobre el catalizador, se debe introducir un exceso de agua en el sistema, éste exceso es del doble de la cantidad estequiométrica, com lo que se tiene:

$z = z' \times 2.0 = 6\,610 \times 2.0 = 13\,220$ kg H_2O/hr.

c).- Cantidad de CO_2 producido:

$44.0 : 8.0 = u : 1470$; $u = 8\,100$ kg CO_2/hr

Este es el balance total del sistema , ya que se ha basado sobre la reacción (6), tomando ahora cada una de las reacciones por separado, se tiene para la reacción (1) y suponiendo que se verifica con una conversión de 100%:

a).- Cantidad de agua necesaria:

$1\,470 : 13\,220 = 1100 : w$; $w = 9\,800$ kg H_2O/hr

b).- Balance de CO:

$28.0 : 6.0 = v : 1\,100$; $v = 5\,120$ kg CO/hr

c).- La cantidad de hidrógeno producido por ésta reacción es:

$1\,470 \times 0.75 = 1\,100$ kg H_2/hr

d).- la cantidad de agua que se necesita en ésta reacción será:

$13\,220 \times 0.75 = 9\,800$ kg H_2O/hr

Para la reacción (2), las cantidades son:

e).- Cantidad de agua necesaria:

$13\,220 - 9\,800 = 3\,400$ kgH_2O/hr y

f).- La cantidad de hidrógeno es:

$1\,470 - 1\,100 = 370$ kg H_2 /hr

La tabla XII, es un resumen del balance practicado, en ella se pueden ver las cantidades a la entrada y la salida para cada una de las reacciones consideradas.

Puesto que la reacción no es total, el análisis del producto mostrará pequeñas cantidades de metano junto con cantidades variables pero siempre reducidas de CO y CO_2, que no pueden ser eliminados totalmente.

B.- BALANCE DE ENERGIA.

La reacción (1), se verifica en el convertidor a una temperaratura al rededor de $T = 730^{o}C$, el cálculo de la energía necesaria para efectuarla se hará tomando los datos a ésta temperatura, por lo tanto se tiene:

a).-Calor sencible:

$$q_{s_1} = N \sum \overline{Cp}_i = 187\ (13.0 + 8.8) = 4\ 100 \text{ kcal/hr}$$

Tabla ~~XIII~~.- Balance de material.

Componente	1ª reacción. entrada	1ª reacción. salida	2ª reacción entrada	2ª reacción salida	x = 100 %	x = 98 %
CH_4	1 940				2 940	3 000
H_2O	9 800		3 400		13 220	13 220
CO		5 120	5 120			
H_2		1 100	1 100	1 470	1470	1 470
CO_2				8 100	8 100	8 100

b).- El calor latente se calcula solo para el agua que se consume por la reacción estequimétrica:

$$\Delta Hr_1 = \Delta H^{o}_{r} N = 53.0 \times 187 = 9\ 950 \text{ kcal/hr}$$

c).- Calor latente:

$$q_{\ell_1} = \ell_1 \times z' = 120.0 \times 6610 = 795\ 000 \text{ kcal/hr}$$

El calor necesario para la reacción (1) es:

$$Q_1 = q_{s_1} + \Delta Hr_1 + q_{\ell_1} = 8.10 \times 10^{5} \text{ kcal/hr}$$

La reacción (2), se cumple a 400°C, aproximadamente, así:

a).- Calor sencible:

$$q_{s_2} = N \sum \overline{Cp}_i = 187 \times (7.1 + 8.3) = 2\ 400 \text{ kcal/hr}$$

b).- Calor de reacción,

$$\Delta Hr_2 = \Delta H^{o}_{r_2} \times N = 187 \times -9.7 = -1\ 820 \text{ kcal/hr}$$

c).- Calor latente del agua:

$$q_{\ell_2} = 120 \times 3400 = 410\ 000 \text{ kcal/hr}$$

El calor total para la reacción (2) será:

$Q_2 = \Delta Hr_2 + qs_2 + q = 410\ 580 \doteq 4.1 \times 10^5$ kcal/hr

El calor total es la suma de las cantidades obtenidas para las dos reacciones:

$(Q/\theta)_T = Q_1 + Q_2 = 8.1 \times 10^5 + 4.1 \times 10^5 = 1.22 \times 10^6$ kcal/hr

Suponiendo una pérdida de calor por radiación de 10 %, se tiene:

$(Q/\theta)_T = 1.3 \times 10^6$ kcal/hr

El calor necesario par la reacción, sepuede obtener quemando gases de refinería, combustóleos o el mismo gas natural cuyo poder calorífico es $\pi = 1\ 160$ BTU/ft^3, de donde la cantidad de gas que se necesita para mantener la reacción es :

$Q_T' = 1.3 \times 10^6 \times 3.97 = 5.1 \times 10^6$ kcal/hr

$Q_T' = m'\pi$; $m' = Q_T'/\pi = 5.1 \times 10^6 / 1\ 160 = 440$ ft^3 gas/hr

$m = 440 / 35.31 = 12.50$ m^3 gas /hr

C.- CALCULO DEL REACTOR.

Ultimamente se ha desarrollado un método simplificado para el de reactores contínuos de lecho fijo, que se basa en los datos obtenidos de un reactor intermitente.(13)

La base del método son las variaciones de las composiciones de la alimentación y del producto, además del tiempo de retención de los gases dentro del reactor.

Considerando que la cantidad del componente "A" en la mezcla es "a" y la variación de la composición de la carga E_e, tomada como % de error; se tiene que la composición de la alimentación será:

$a(1 + E_e)$; pero $M = (1 + E_e)$, la composición se expresa entonces como:

$(a \times M)$

siendo "f" la velocidad de alimentación. Para un reactor diferencial

se tiene:

$$f\ a\ M\ d\tau$$

donde τ = tiempo en que pasa el gas (tiempo que dura el flujo de gases sobre el lecho catálitico entre dos determinaciones analíticas).

Si "y" es la concentración de "A" en la mezcla en un instante dado y "V" es el volumen del reactor, el producto "Vy", representa la cantidad de "A" que hay en el reactor en ese momento; tomando diferenciales, se tiene:

(1) $V\,dy = f\ a\ M\ d\tau - f\ y\ d\tau = f\ (aM - y)\ d\tau$

si se considera que

(2) $-x = aM - y$; entonces; $dx = dy$ y

$V\,dx = -f\ x\ d\tau$

(3) $$\int_{y_0}^{y} \frac{dx}{x} = -(f/V)\,\tau$$

(4) $$\left[\ln x\right]_{y_0}^{y} = -(f/V)\tau$$

(5) $$\ln \frac{y - aM}{y_0 - aM} = -(f/V)\tau$$

como $V = f\ t$; siendo t = tiempo de retensión.

Al iniciarse el proceso, $y_0 = a$; entonces la ecuación (5) queda

(6) $$\frac{y - aM}{a - aM} = e^{-(\tau/t)}$$

puesto que

$$E_B = \frac{(y - a)}{a} \quad ; \text{ y como } \quad y = a + a\,E_B$$

siendo E_B = % de variación en el producto. Substituyendo estos valores en la ecuación (6) y poniendo $y = a$, queda:

(7) $$\frac{a + a\,E_e - a - a\,E_e}{a - a - a\,E_e} = e^{-(\tau/t)}$$

$$(8) \quad \frac{E_e - E_s}{E_e} = e^{-(\bar{\tau}/t)}$$

La ecuación (8), se ha graficado tomando como ordenadas el logaritmo de $(\bar{\tau}/t)$ en las abcisas los valores de E_s y como parámetro los valores de E_e.

El cálculo del reactor, es como sigue:

De los análisis para los gases que se alimentan al reactor y de el producto, se pueden establecer como variaciones máximas para $E_e = 12\ \%$ y $E_s = 1.0\ \%$, para un tiempo de flujo $\bar{\tau} = 2.5$ hr.

Substituyendo éstos valores en la ecuación (8), se obtienen los siguientes resultados,

$(\bar{\tau}/t) = 0.08$ y de aquí; $t = 2.5/0.08 = 31.1$ hr

Por otra parte se tiene que:

$n_{CH_4} = 3\ 000 / 16 = 187$ kgmol/hr

$n_{H_2O} = 6610 / 18 = 374$ kgmol/hr

$n_t \doteq 560$ kgmol/hr

Según la ecuación de los gases perfectos, la alimentación al convertidor debe ser:

$f = n_t\ R\ T / P = 560 \times 82 \times 1\ 030 / 12 \doteq 500\ m^3$ /hr

Si los tubos tienen diámetros de D = 2.0" y d = 1.0" respectivamente, el área del espácio anular entre los tubos es:

$A_t = 0.785\ (D^2 - d^2) / 144 = 0.0164\ ft^2$

El largo de los tubos es de 9.0 ft, por lo que el volumen del espacio anular será:

$V_t = 0.0164 \times 9.0 = 0.147\ ft^3$

El volumen del reactor es :

$V = f \times t = 500 \times 31.10 = 15\ 550\ m^3$

De la tabla VII del capítulo III, se vé que para una conversión del 98 %, se necesita un espacio-velocidad de $S = 4\ 550\ hr^{-1}$, el volumen del catalizador es:

$V' = 15\ 550 / 4\ 550 = 3.420\ m^3$ cat.

$V = 3.420 \times 35.31 = 120.8\ ft^3$ cat.

$W = V \times D_b = 1.123 \times 3.420 = 3\ 760$ kg cat.

El número de tubos se calcula como sigue:

$N_t = 120.8 / 0.147 = 825$ tubos

por último la cantidad de catalizador por tubo es:

$w' = 3\ 760 / 825 = 4.560$ kg cat / tubo.

C A P I T U L O VII.

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DEL SISTEMA.

En éste capítulo, se discutirán brevemente algunas de las propiedades termodinámicas que condicionan el sistema reaccionante vapor de agua gas natural y la forma en que cada una de ellas actúa.

A.- CAPACIDAD CALORIFICA.

La capacidad calorífica de una substancia, se puede definir como la cantidad de calor que se necesita para elevar en un grado la temperatura del cuerpo de que se trate. Ahora bien el calor específico, es la relación entre la capacidad calorífica de un cuerpo y la capacidad calorífica de la misma masa de otra substancia de referencia, - que generalmente es el agua a la temperatura de 15°C.

Matemáticamente la capacidad calorífica se expresa como sigue:(14)

$$C = \frac{dq}{dT}$$

en donde dq= cantidad de calor agrgado para producir un aumento dT, de temperatura.

Si la substancia recibe calor a volumenconstante, es decir cuando no existe flujo, el valor de la energía interna U, resulta incrementado y se tiene:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Si la substancia se calienta a presión constante, el calor suministrado se emplea en incrmentar el valor de U y también para producir trabajo de expansión, así :

$$dq = dU - PdV \quad y$$

$$c_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

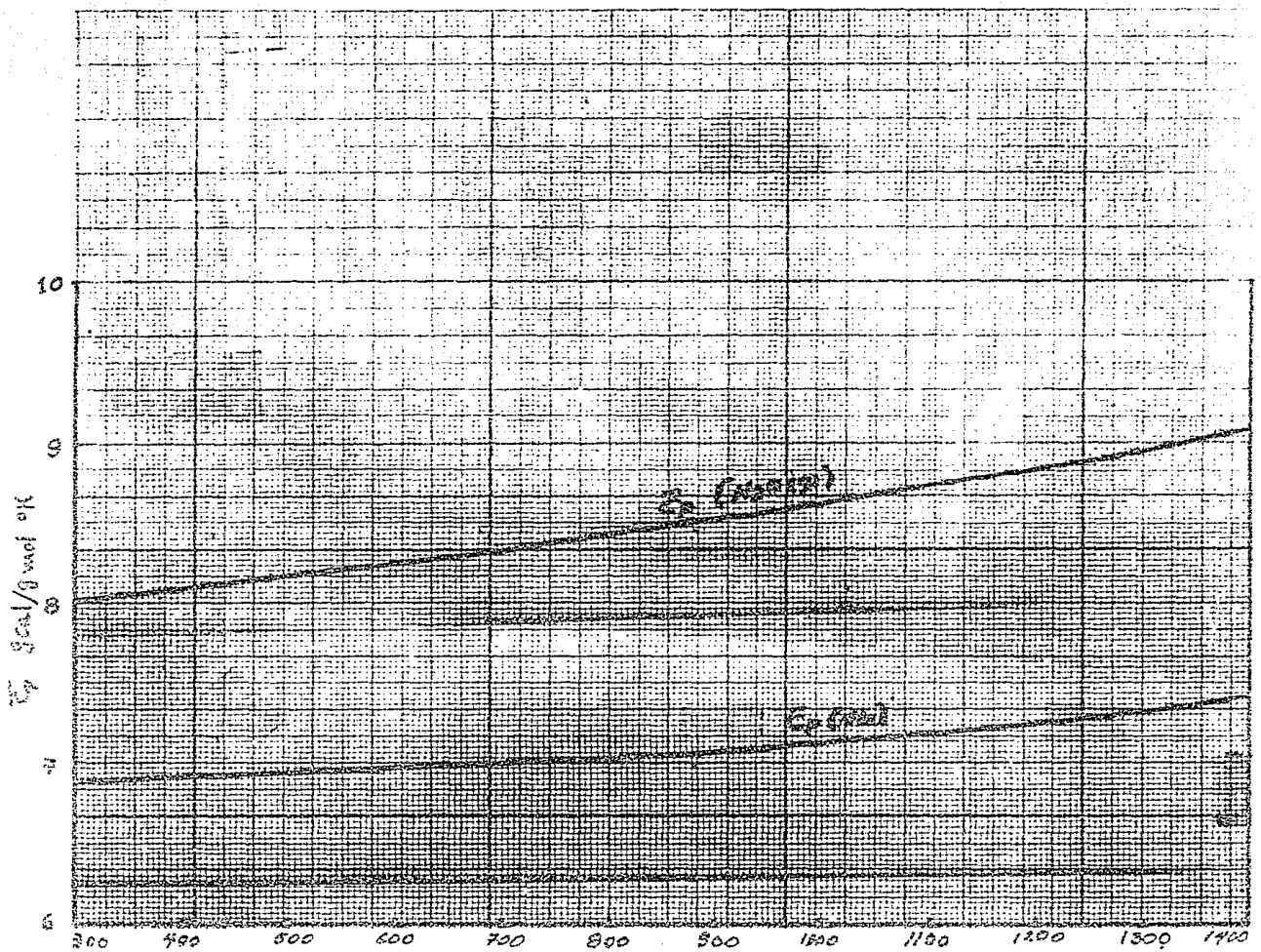


Fig. 10.- Calores específicos del $H_2O(g)$ y H_2 contra T°K.

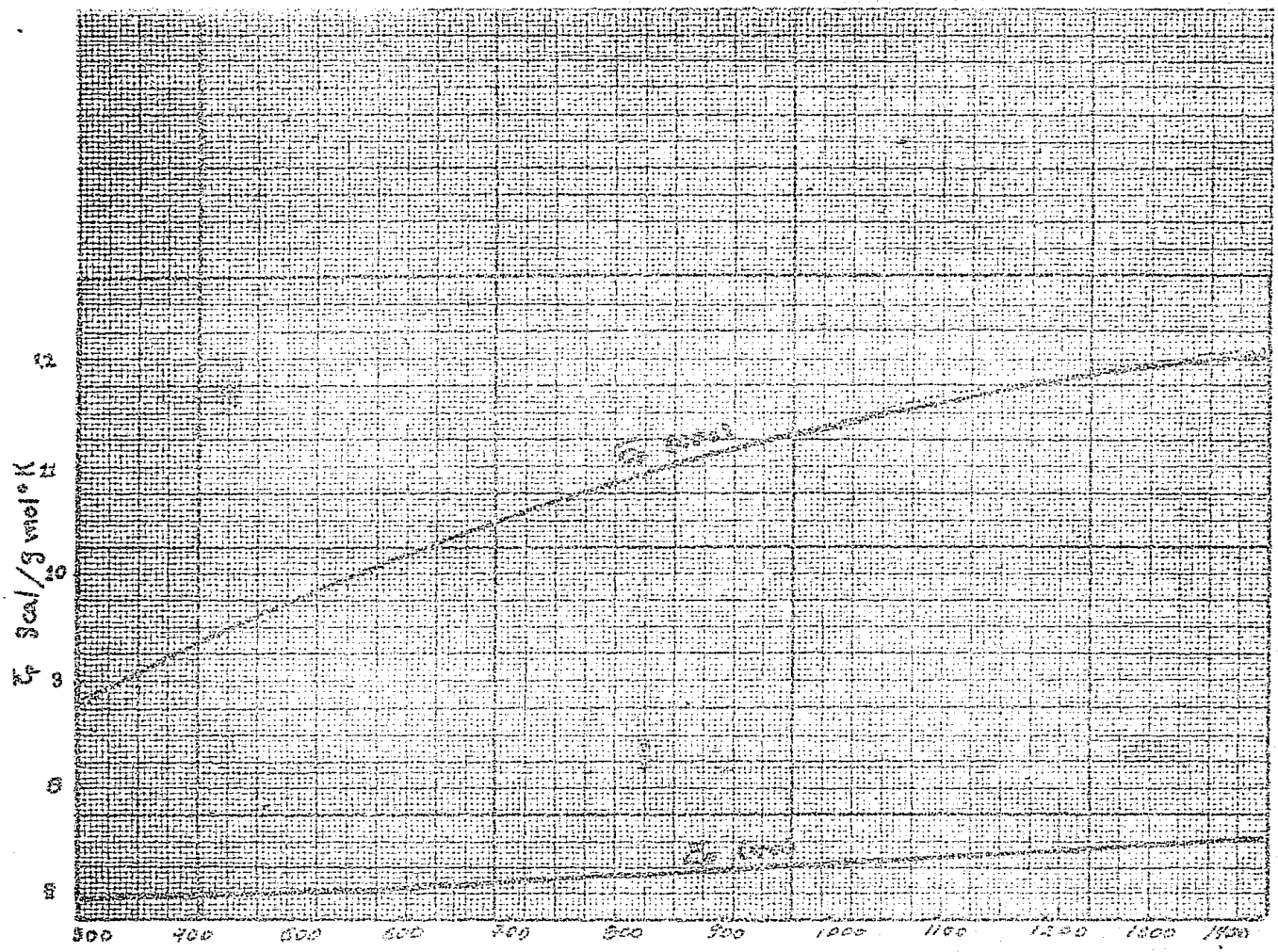


Fig. 11.-Calores específicos del CO_2 y CO contra T° K.

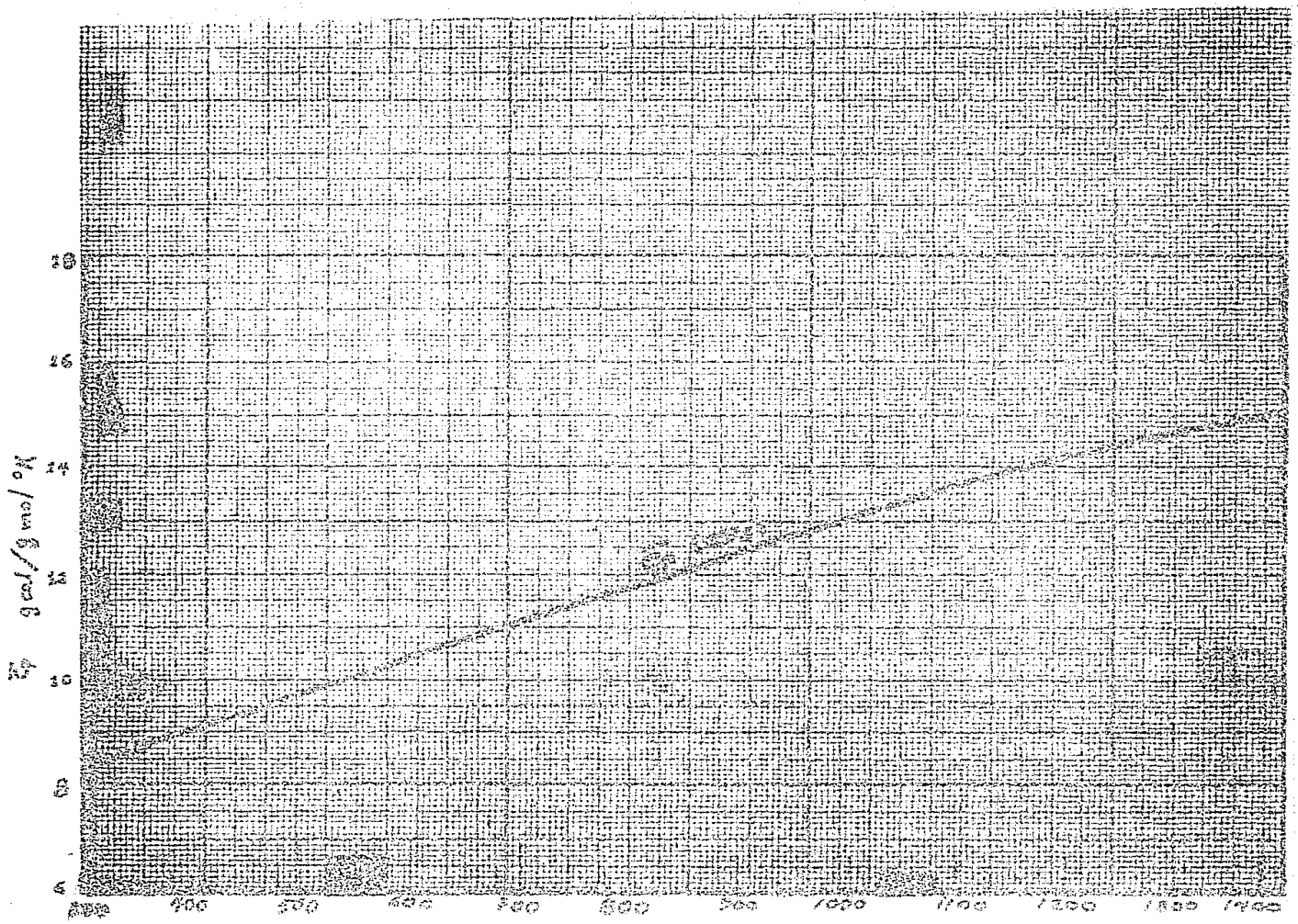


Fig. 12.- Calor específico del CH_4 contra temperatura-°K.

para una mol de un gas ideal:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad y$$

$$R = C_p - C_v$$

si además el gas ideal es monoatómico (el helio sigue aproximadamente ésta condición) se tiene:

$$U = 1/2\ m\ n\ u^2 = 3/2\ R\ T \quad ; \text{ como } R \doteq 2$$

$$C_v = 3/2\ R\ T \quad \therefore\ C_v \doteq 3 \text{ cal. } y$$

$$C_p = 3 + 2 \doteq 5 \text{ cal.}$$

Cuando la temperatura a la que se trabaja es muy alta, los calores específicos de los gases se pueden calcular por medio de la siguiente ecuación:

(1) $C_p = a + bT + cT^2 + \ldots$

en la que a, b, c, son constantes empíricas.

El efecto de la presión sobre el calor específico determinado ya sea a volumen o a presión constante, va en aumento, a medida que se incrementa la presión del sistema; si la presión no difiere mucho de la atmosférica, el cambio del valor de la capacidad calorífica puede despreciarse, siempre que se trabaje por debajo de la presión crítica del gas.

El valor para el calor específico dado por la ecuación (1) para una temperatura determinada y el correspondiente a otra temperatura alejada considerablemente de la primera, representan los valores precisamente a las temperaturas del cálculo, pero no son válidos para las temperaturas intermedias; ésto se arregla haciendo uso de los calores específicos medios, que son particularmente importantes cuando se calientan o enfrían gases en un ámplio rango -

de temperaturas.

Los calores específicos medios, se pueden calcular empleando la siguiente ecuación:

$$(2) \quad \overline{C_p} = \frac{q_p}{T_2 - T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT/(T_2 - T_1)$$

$$\overline{C_p} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2 + \ldots) \, dT}{T_2 - T_1}$$

$$(3) \quad \overline{C_p} = a + b/2 \, (T_2 + T_1) + c/3 \, (T_2^2 + T_2 T_1 + T_1^2)$$

El calor sensible total se obtiene el valor encontrado por la ecuación (3) por el número de mols de cada una de las substancias del sistema. Si el rango de temperaturas no es muy grande, se pueden usar los calores específicos calculados por la ecuación (1).

Los gases que intervienen en el reformado del metano con vapor de agua son ; CH_4, H_2O, CO, CO_2 y H_2 , cuyos calores específicos se han graficado contra la temperatura según se muestra en las figuras 10, 11 y 12 inclusive.

B.- ENTALPIA DE REACCION.

Si una reacción se realiza a dos temperaturas diferentes T_1 y T_2 las cantidades de calor absorbido o generado, en general no son iguales, especialmente si las dos temperaturas están muy alejadas entre sí.

De acuerdo con el primer principio de la termodinámica la emisión o absorsión de calor, será la misma si la reacción se verifica en varios pasos o en uno solo, siempre que los estados inicial y final se respeten, debido a que la entalpia es una propiedad punto y su diferencial es exacta. (1, 14)

Para el caso en que T_1 y T_2 no estén muy alejadas, se tiene la si

guiente :

$$\Delta H_1 + Cp_{(p)}(T_2 - T_1) = \Delta H_2 + Cp_{(r)}(T_2 - T_1)$$

$$(1) \quad \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{T_2 - T_1} = Cp_{(p)} - Cp_{(r)} = \Delta Cp$$

Para que la ecuación (1) sea válida, se necesita que los calores específicos no varíen mucho, lo que se cumple cuando el valor de ($T_2 - T_1$) no es muy grande. Cuando el incremento de temperaturas tiene un valor elevado, la ecuación (1) se transforma en,

$$(2) \quad \frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta Cp \quad \text{o bien:}$$

$$(3) \quad \int_1^2 d(\Delta H) = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta Cp \, dT$$

Substituyendo los datos para calcular los calores específicos de los productos y reactivos, según la ecuación (1), en el segundo miembro de la ecuación (3) e integrando entre los límites "1" y "2", se obtienen los valores de las entalpias de reacción, para las dos temperaturas consideradas.

En el caso de que al realizarse la reacción ocurra un cambio de estado, el calor latente absorbido o desarrollado, se debe sumar al resultado obtenido por la ecuación (3).

El calor de reacción varía con la varición de la presión, si éste cambio es grande, debe corregirse por éste concepto, para no coter un error de consideración en el cálculo del calor de rección.

Para los gases ideales el calor de reacción es independiente de la presión, lo que puede hacerse extensivo para los gases reales, siempre que la diferencia de presiones no sea demasiado grande, como en éste caso.

Las variacines máximas del calor de reacción por cambio de la presión, se registran en las cercanías del punto crítico, lo que debe tenerse siempre presente.

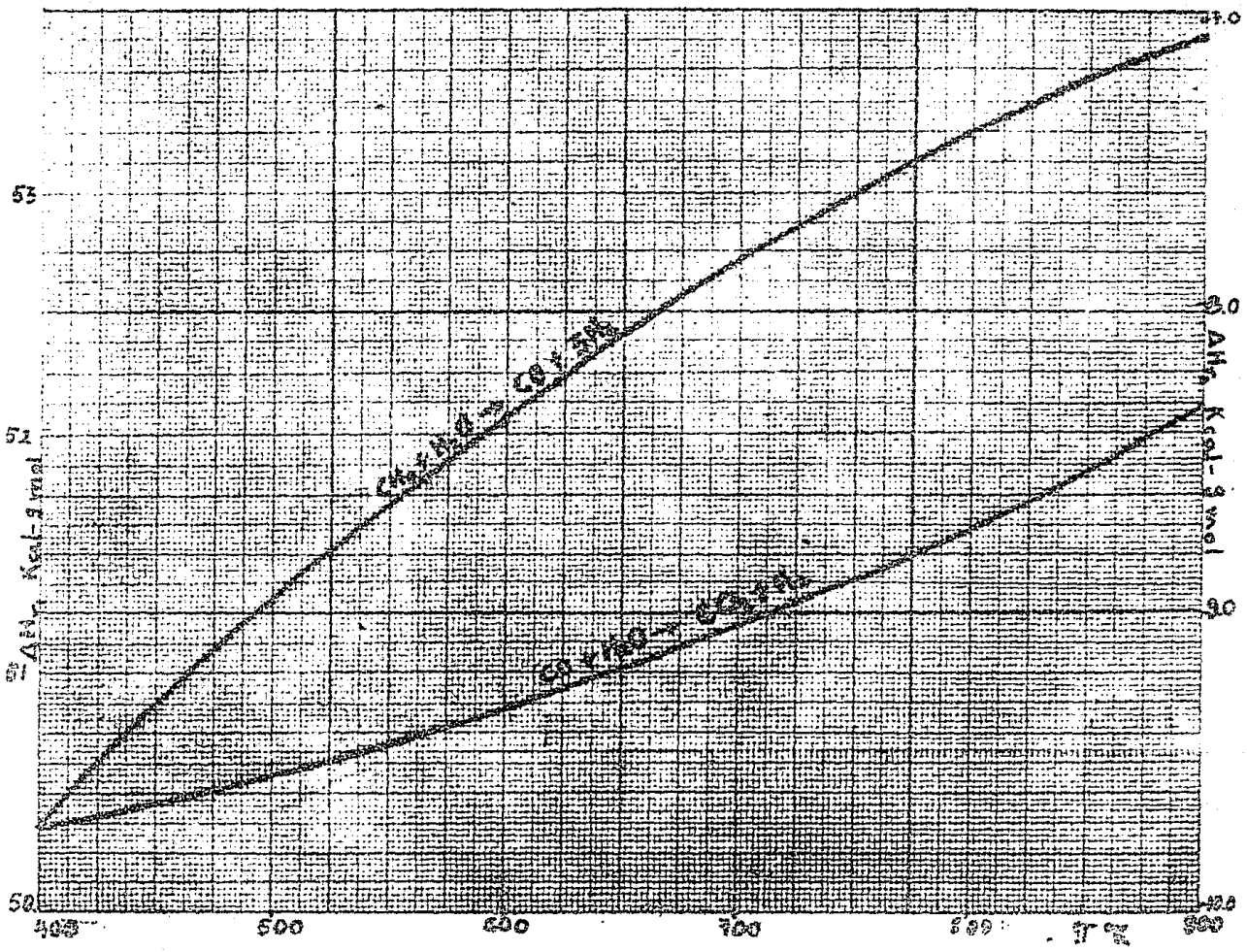


Fig. 13.-Calores de reacción contra temperatura °K.

Ultimamente se han desarrollado aparatos calorimétricos cuya exactitud a temperaturas bajas, es bastante mejor que los aparatos diseñados con anterioridad, los datos obtenidos de ésta forma junto con los datos espectroscópicos y calculados por mecánica estadística, han hecho posible expresar los valores de los calores de reacción con respecto a un estado determinado, relacionándolos con sus valores en el cero absoluto. El uso de éstos datos, evita el empleo de la ecuación (3), la que se tendría que integrar para cada temperatura, lo cual es muy molesto.

El calor deformación de un compuesto calculado a partír de sus elementos, en sus estados estandar, tomado a la temperatura en que las actividades valgan la unidad, se puede encontrar con ayuda de la ecuación siguiente:[14]

$$(4) \qquad (\Delta H_f^o)_T = [(H_T^o - H_o^o) + (\Delta H_f^o)_o]_C - \sum (H_T^o - H_o^o)_E$$

donde,

ΔH_f^o = Calor estandar de formación a la temperatura T °K.

$(\Delta H_f^o)_o$ = Calor de formación estandar a 0°K.

H_T^o = Entalpia del elemento o compuesto a la temperatura de T °K.

H_o^o = Entalpia del compuesto o elemento a 0°K.

los subíndices "C" y "E", corresponden a los compuestos y elementos respectivamente.

Por éste método se pueden calcular los calores de reacción a diferentes temperaturas, en términos del calor de formación o usando la ecuación que sigue:

$$(5) \quad \Delta H_T^o = \sum [(H_T^o - H_o^o) + (\Delta H_f^o)_o]_p - \sum [(H_T^o - H_o^o) + (\Delta H_f^o)_o]_r$$

La desventaja de éste método es que algunas veces el valor del calor de formación ΔH_f^o, está basado en datos calorimétricos poco exactos, si se comparan con los valores respectivos delos grupos $(H_T^o - H_o^o)$ que están basados en datos espectroscópicos.

Las gráficas de las entalpias de reacción, para las dos reacciónes principales del sistema, se han calculado por éste método, (fig.[13]), el cual es más simple y exacto que la integración de la ecuación (3).

C.- VARIACION DE LA ENERGIA LIBRE CON LA TEMPERATURA.

El concepto de equilibrio en un sistema cualquiera, está ligado con el concepto de energía libre.

Se dice que un sistema está en equilibrio, cuando no existe la posibilidad de que se registre un cambio expontáneo. Lo anterior se cumple, cuando no hay potenciales que tiendadn a perturbar ese equilibrio, o cuando los potenciales existentes están perfectamente balanceados con potenciales similares y directamente opuestos.

Del concepto más general de la segunda ley de la termodinámica, se deduce que si un proceso natural se realiza en forma expontánea, la ecuación:[1,14]

$$T\,dS > dq$$

debe cumplirse y cuando elsistema está en equilibrio,

$$T\,dS = dq$$

Escrito de otro modo, para los cambios expontáneos, la variación de la entrópia es mayor que cero; es decir:

$$S > 0$$

si el sistema está en equilibrio,

$$S = 0$$

y en el caso de que el sistema, no pueda realizar él proceso sin recibir ayuda del exterior, se tiene,

$$S < 0$$

Las consideraciones anteriores se han hecho suponiendo que el sistema se encuentra aislado del exterior. Si el sistema no se encuentra

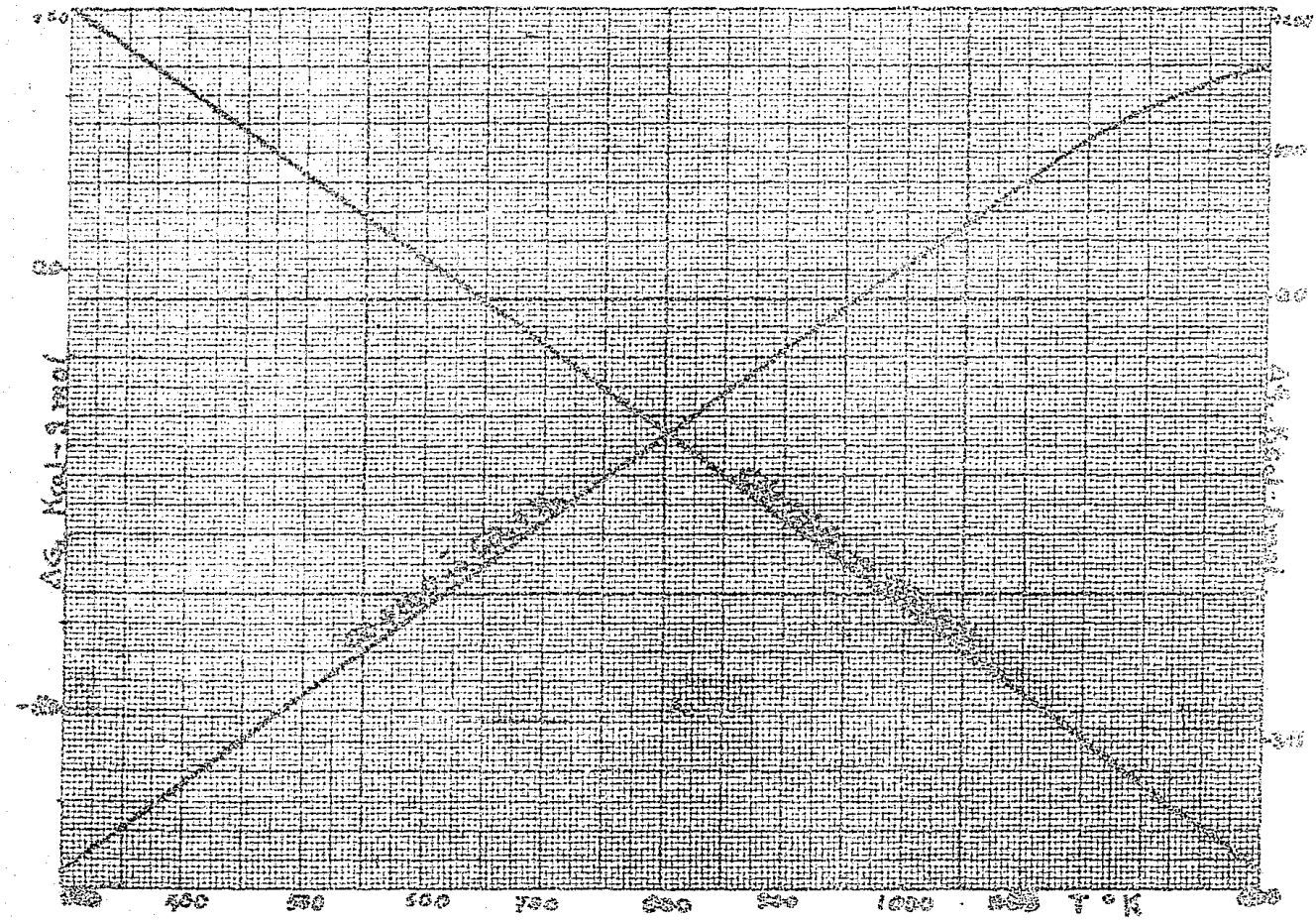


Fig. 14.-Energía libre contra temperatura °K.

aislado, las condiciones de equilibrio se encuentran mejor, usando el concepto de energía libre G, que se define por la ecuación,

(1) $G = U + PV - TS$

si el proceso se lleva a temperatura constante y tomando incrementos en la ecuación (1) queda:

(2) $\Delta G^{o} = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$

y de acuerdo con la primera ley de la termodinámica,

$$\Delta G^{o} = -w + P\Delta V$$

Despreciando todas las variables menos la presión, el único trabajo que se puede realizar es el de expansión. Si el cambio es natural ocurre una disminución de la energía libre del sistema; si el sistema se encuentra en equilibrio, entonces el valor del incremento de energía libre del sistema es cero:

$$\Delta G^{o} = 0$$

cuando la enrgía libre aumenta, el proceso no puede verificarse en esas condiciones. En la tabla XIII se pueden ver las condiciones para que un sistema esté en equilibrio.

Tabla XIII.- Condiciones de equilibrio.

Propiedad	procesos espontáneos	condiciónde equilibrio	procesos no espontáneos
S(q=0)	(+)	(0)	(-)
G(T y P= cte.	(-)	(0)	(+)
A(T y P =ctes.	(-)	(0)	(+)

En la práctica , el criterio que se sigue con respecto al cambio de energía libre, es más ámplio y así se tiene que cuando,

$$\Delta G^{o} < 0$$

la reacción se realiza; si el valor de la energía libre queda entre $\Delta G^{o} > 0 < +10\ 000$ cal- gmol.

la reacción puede o no efectuarse, dependiendo de las condiciones en que se tenga el sistema, por lo que deben experimentarse las mejores condiciones de operación y por último si

$\Delta G^{o} > +10\ 000$ cal-gmol.

las condiciones son demasiado poco favorables y la reacción se verifica bajo circunstancias muy especiales.

Suponiendo que un proceso pueda efectuarse, el criterio anterior no señala en forma alguna la velcidad en que se realiza; así por ejemplo si se tiene una mezcla de un mol de carbono y un mol de oxígeno a 25°C y una atmósfera de presión y se ponen en contacto; el sistema tendrá indudablemente, una energía libre mayor que un mol de CO_2 en las mismas condiciones, es probable entonces que el oxígeno y el carbono se combinen espontáneamente, aúnque lo hagan muy lentamente; en cambio el desdoblamiento del CO_2 en sus elementos, no es posible espontáneamete, por que comprende un incremento positivo de la energía libre, pero se puede efectuar cuando se introduce un agete externo al sistema, tal como el calentamiento a una temperatura lo suficientemente elevada para cambiar el signo de incremento de energía libre, tal es el caso de la reacción (1), que solo se verifica en cantidades apreciables a temperaturas superiores a 500°C, como lo muestra la figura 1.

Los datos para calcular las variaciones de la energía libre con respecto a la temperatura, se han tabulado en forma similar a los datos, para calcular los datoas de calor de reacción.

Los cambios de energía libre estandar para cualquier temperatura se pueden expresar por medio de la ecuación siguiente:

$$(3)\quad \left(\frac{\Delta G^{o}}{T}\right)_T = \sum\left[\frac{(G_m^{o} - H_o^{o})}{T} + \frac{(\Delta H_f^{o})_o}{T}\right]_P - \sum\left[\frac{(G_m - H_o^{o})}{T} + \frac{(\Delta H_f^{o})_o}{T}\right]_R$$

Con el objeto de calcular el cambio de energía libre, el valor obtenido de la ecuación (3), se multiplica por la temperatura. Las gráficas de la figura [14], fueron obtenidas por éste método de cálculo para las reacciones (1) y (2).

La desventaja de éste método como en el caso de los calores de reacción, es la poca exactitud que se tiene para los datos de calores de formación de los compuestos.

D.- VARIACION DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO CON LA TEMPERATURA.

Por medidas de los cambios de la energía libre, se pueden establecer las condiciones más favorables de temperatura, presión, relación de productos a reactivos, etc., para obtener la conversión máxima posible. (1, 2, 14)

Si se considera la siguiente reacción general,

$$aA + bB + \ldots \rightleftarrows rR + sS + \ldots$$

su constante de equilibrio se define por medio de la ecuación

$$(1) \quad K = \frac{a_R^r\, a_S^s \ldots}{a_A^a\, a_B^b \ldots} = e^{-\Delta G^0/RT} = e^{-(\Delta H^0/RT - \Delta S^0/R)}$$

donde ΔH^0, ΔS^0 y ΔG^0, representan los cambios de entalpia, entropía y energía libre en la relación estequimétrica, cuando los reactivos se encuentran en sus estados estandar. Puede verse de la ecuación (1) que los cambios de la constante de equilibrio dependen, de las variaciones de la energía libre y la temperatura, cuando los reactivos y productos se encuentran en sus estados estandar. Cuando un sistema gaseoso se encuentra en su estado estandar, la ecuación (1), puede escribirse con

$$(2) \quad \Delta G_p^0 = -RT \ln K_p$$

en esta ecuación las actividades están expresadas como fugacidades y en el caso de que el sistema actúe como ideal, se pueden usar las

presiones, en atmósferas.

La ecuación de Kirchhof, para encontrar la variación del calor de reacción con la temperatura, ya se ha visto anteriormente y se puede escribir como:

$$(3) \quad \Delta H = \Delta H^{o} + \int_{0}^{T} \Delta Cp \, dT$$

substituyendo el valor de H así encontrado, en la ecuación de las "isócoras" o de Van'T Hoff e integrando se tiene:

$$(4) \quad \frac{d \ln Kp}{dT} = \frac{\Delta H}{R\,T^2} \; ;$$

$$\frac{d \ln Kp}{dT} = \int \frac{\Delta H^{o}}{R\,T^2} + \frac{1}{R\,T^2} \int \Delta Cp \, dT$$

$$(5) \quad \ln Kp = -\frac{\Delta H^{o}}{R\,T} + \frac{a}{R} \ln T + \frac{b}{2R}\,T + c\,/6R\,/\,T^2 + \ldots I\,/\,R$$

en la cual I, es la constante de integración.

Substituyendo los valores de las constantes empíricas a, b, y c y conociendo los valores de ΔG^{o}, por medio de los datos de energía libre o de la ecuación siguiente;

$$(6) \quad -\Delta G^{o} = -\Delta H^{o} + aT \ln T + b/2\,T^2 + c/6\,T^3 + \ldots IT$$

se pueden conocer los valores de las constantes de integración I, para cada reacción. Siguiendo éste método es como se han encontrado las ecuaciones para calcular las constantes de equilibrio a presión constante, con respecto a la temperatura. Para las reacciones (1) y (2) del capítulo I, consideradas como las más importantes en el sistema reaccionante vapor de agua-gas natural, las constantes de equilibrio son:

$$(7) \quad \log K_1 = -10\,308/T + 4.87 \log T + 6.6\times10^{-5}T - 8.1\times10^{-8}T^2 - 3.04$$

$$(8) \quad \log K_2 = 2\,210/T - 0.91 \log T + 9.7\times10^{-4} + 1.49\times10^{-7}T^2 - 0.118$$

Las ecuaciones (7) y (8), se han graficado en la figura 15, tomando como abcisas el valor de la recíproca de la temperatura, en

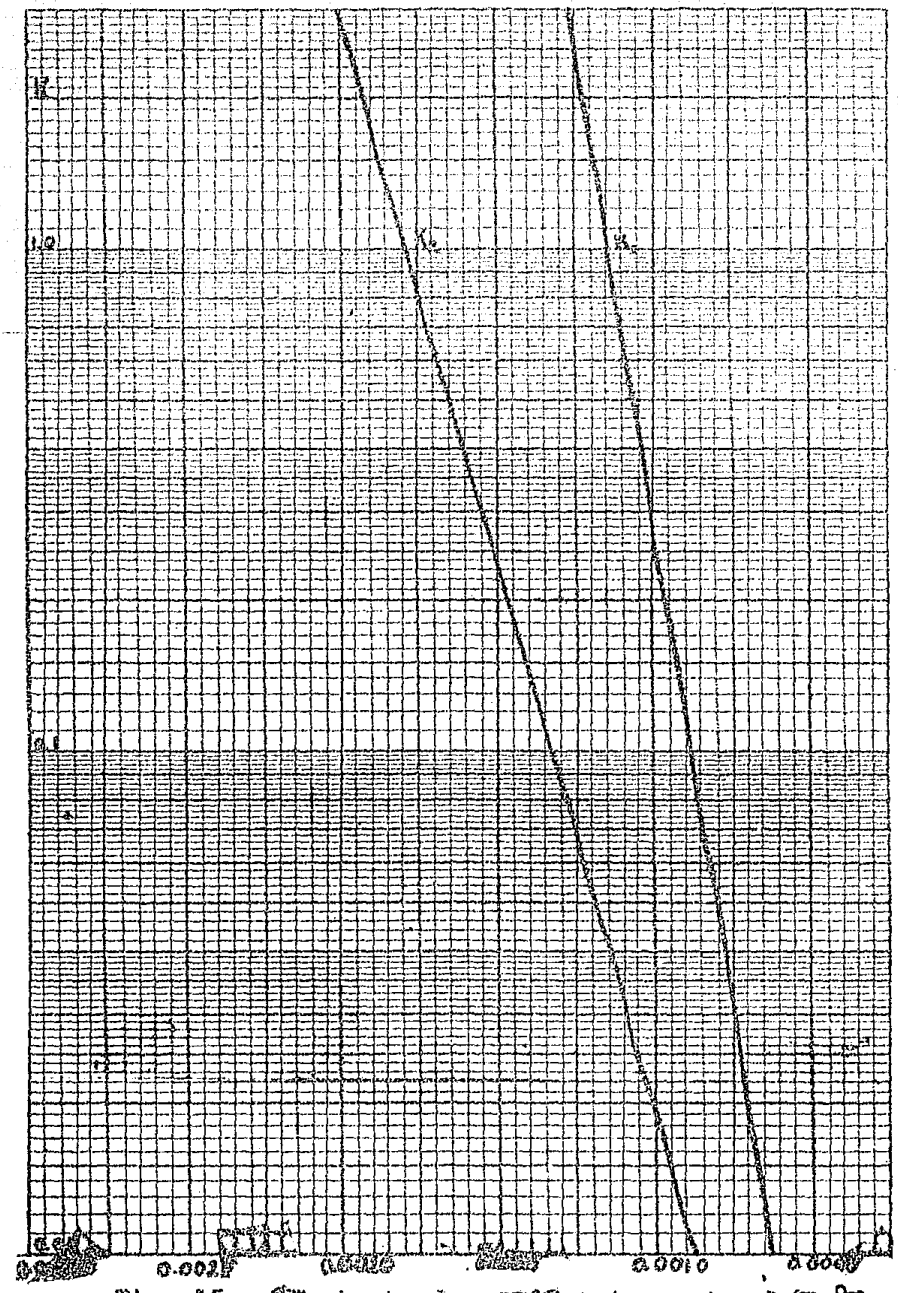


Fig. 15 Constante de equilibrio contra 1/T °K.

°C y en las ordenadas el valor correspondiente del logaritmo de K, éstas gráficas, como se ve de las ecuaciones, son líneas rectas.

E.- VARIACION DE LA ENTROPIA CON LA TEMPERATURA.

Con el objeto de expresar la segunda ley de la termodinámica en forma matemática, se ha introducido el concepto de entrópia, la que para un proceso reversible es, (1, 14)

(1) $dS = \frac{Q_{rev.}}{T}$

puesto que en la práctica existen siempre pérdidas por fricción y otras causas, los procesos no pueden considerarse estríctamente como reversibles, entonces:

(2) $dS \geq dq/T$

Puesto que la entrópia es una función punto, cuando una substancia pasa de un estado a otro, ámbos definidos, sin interezar si el proceso se realiza en forma reversible o irreversible, el cambio de entrópia, será el mismo en los dos casos, sin importar el camino recorrido, pero respetando el estado inicial y el final.

El cambio de entrópia producido por una variación de la temperatura se mide teniendo en cuenta que el calor absorbido o generado, es igual a la capacidad calorífica multiplicada por el aumento de temperatura; así para un proceso reversible la ecuación(1) queda:

(3) $dS = C\, dT/T$,

la cual integrada entre los límites "1" y"2" , queda:

(4) $\Delta S = C \ln {}^{T_2}/_{T_1} = 2{,}303\ C \log {}^{T_2}/_{T_1}$

Esta ecuación se puede usar en los casos en que se tengan ya sea los datos de la capacidad a presión o volumen constantes. Como generalmente las operaciones en la práctica se llevan a presión constante, son estos los valores que se subtituyen en la ecuación (4). Puesto que los valores del calor específico no son constantes, para

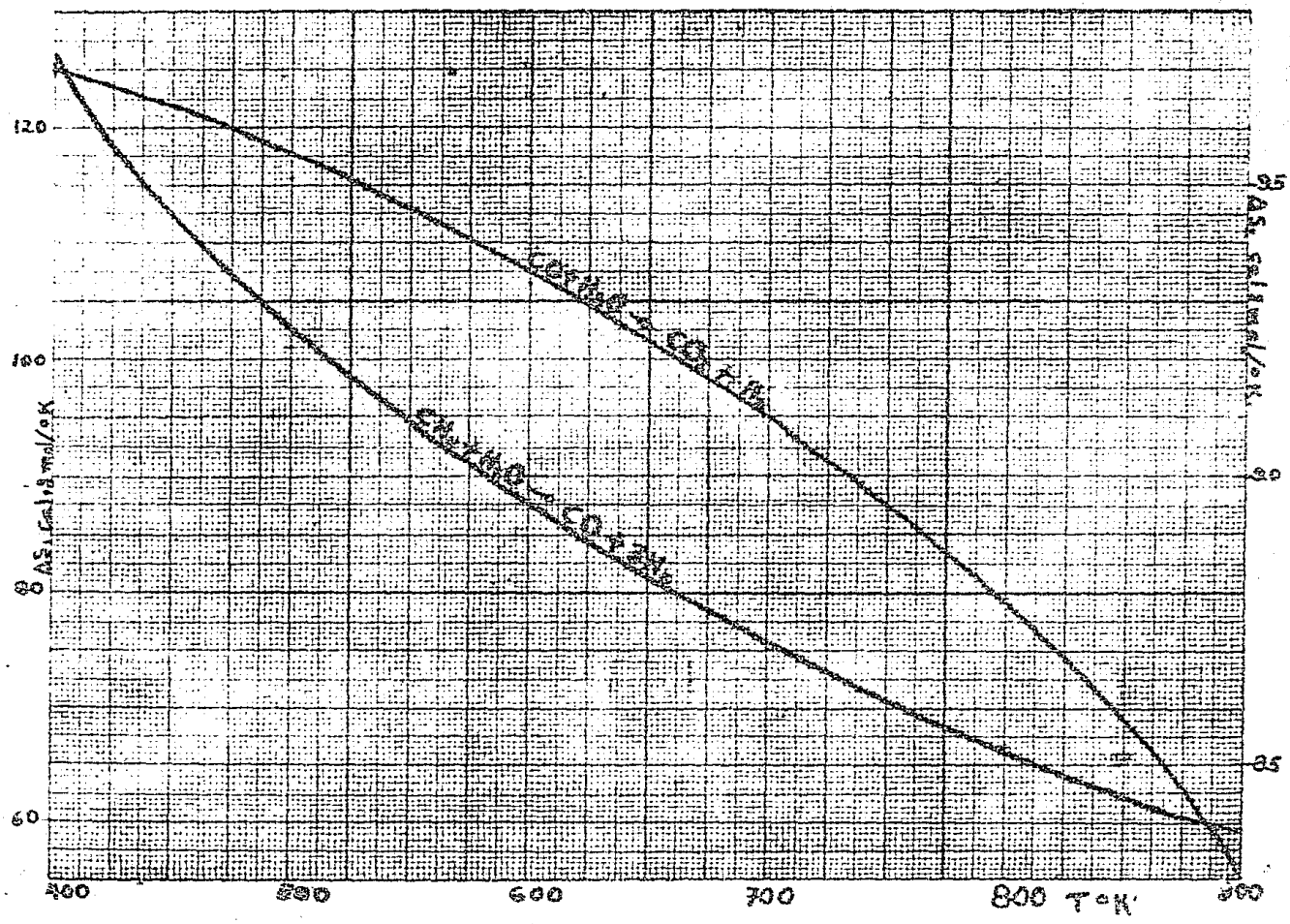


Fig.16.-Cambio de entrópia contra temperatura °K.

intervalos grandes de temperatura, la ecuación (3), debe integrarse poniendo las capacidades caloríficas en función de la temperatura, como en el caso de las entalpías de reacción, dividiendo el valor de la ecuación usada para el cálculo de los calores de reacción entre la temperatura a la que se encuentra el sistema, así:

(5) $\Delta S^{o} = \Delta H_{T}^{o} / T$

Usando los valores obtenidos para los calores de reacción, graficados en la figura (9) y substituyéndolos en la ecuación (5), se obtienen los correspondientes valores de la entrópia, que se han graficado a su vez en la figura 16.

F.- VARIACION DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCION POR LA TEMPERATURA.

En la reacción general

$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons rR + sS + \ldots$

la ecuación de velocidad de reacción es :

(1) $r_{u} = k\, a_{A}^{a}\, a_{B}^{b}$

cuando la reacción se efectúa de izquierda a derecha. La constante de proporcionalidad k, se conoce como constante de velocidad de reacción, siéndolo en el caso de que la temperatura permanezca constante. Como se ve, la velocidad de una reacción, es función de la temperatura; en efecto se sabe de tiempo atrás, que un aumento de 10°C produce un incremento en la velocidad de reacción, siendo éste incremento del doble en muchas de las reacciones comunes.

Arrhenius, propuso una relación más cuantitativa, en la cual la constante de velocidad de reacción se define por la ecuación:(14)

(2) $k = B e^{-E/RT}$

en ésta ecuación B y E son constantes, conocidas como factor de fre

cuencia y energía de activación respectivamente.

El factor principal para determinar la constante de velocidad de reacción, es la cantidad necesaria de energía para alcanzar un cierto estado de activación. Se ha demostrado que mientras mayor es la energía de activación la cantidad de moléculas que la poseen es menor y por consiguiente la reacción es más lenta.

El calor de reacción, no tiene mucha importancia en el cálculo de la constante de velocidad de reacción; sin embargo se considera como una aproximación para las reacciones endotérmicas, que el calor de reacción es cuando menos igual a la energía de activación. Este criterio es interesante tomando en cuenta la gran dificultad que se tiene para encontrar los valores reales de la energía de activación debido principalmente a que los calores de activación no se pueden directamente en un calorímetro, pues los complejos activados poseen vidas muy cortas.

Según la teoría de las velocidades absolutas de reacción, el valor de l factor de frecuencia B, tiene el valor siguiente:

$$(3) \qquad B = \frac{RT}{Nh} e^{\Delta S^{\ddagger}/R}$$

en la ecuación (3), h = constante de Planck; N = número de Avogadro. A la temperatura ambiente, el valor del del término no exponencial de la ecuación (3) es, $RT/Nh = (8.3 \times 10^{7} \times 300)/(6.02 \times 10^{23} \times 6.5 \times 10^{-27}) = 10^{13}$, magnitud aproximadamente igual a la de la frecuencia en el infrarojo, que es debida al periodo de vibración de los átomos en el interior de las moléculas. El factor exponencial, es un térm ino de entrópia, que para reacciones unimoleculares se desprecia, especialmente si el sistema es gaseoso, debido a que el complejo activado es muy parecido al gas reaccionante y el cambio de entrópia es muy pequeño. En cambio pa

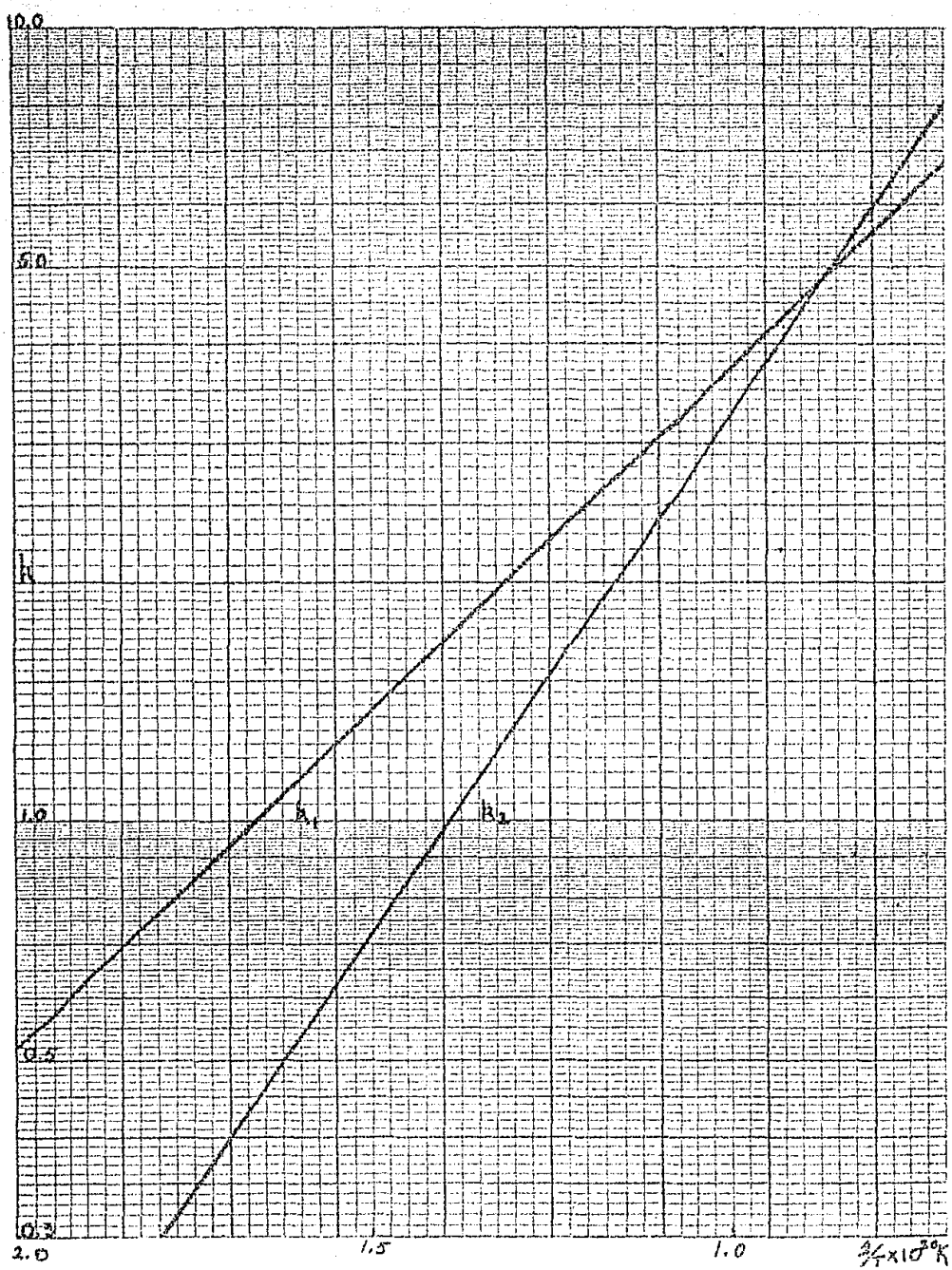


Fig. 17.-Constante de velocidad de reacción contra $1/T^{o}K$.

ra algunas reacciones bimoleculares, éste factor es de importancia.

De lo anterior se concluye que para muchas reacciones unimolecula res en fase gaseosa, laecuación de Arrhenius tomo el valor aproximado siguiente:

$$k = 10^{13} e^{-E/RT}$$

Cuando los valores de la energía de activación E, están comprendidos entre 25 000 cal-mol y 45 000 cal-mol, la velocidad de reacción puede medirse, con valores mayores la velocidad de la reacción es pequeña, es decir, la reacción es muy lenta, en tanto que para valores mayores la reacción es muy rápida y no se puede medir su velocidad.

Para las reacciones (1) y (2), las ecuaciones de la constante de velocidad de reacción son; para la (1),

(4) $\log k_1 = 11.949 - 18\,750 / T$

y para la reacción (2),

(5) $\log k_2 = 8.487 - 7\,160 / T$

con los valores obtenidos de estas ecuaciones, se han construído las gráficas de la figura .17

C A P I T U L O VIII.

CONCLUSIONES.

En un sistema gaseoso como el que se discute, las principales variables de operación, son la presión, la temperatura, el espacio-velocidad, relación de reactivos, etc.

En un sistema real alejado considerablemente de la idealidad, el estado estandar, es el de los componentes cuando se encuentran puros y en las condiciones de presión y temperatura del sistema; éste procedimiento tiene la ventaja de que se puede relacionar las fracciones mol de los constituyentes del sistema, con los coeficientes de actividad respectivos. Debe notarse que para un estado estandar escogido de ésta manera, las constantes de equilibrio para las reacciones que se efectúen, variarán con respecto a la presión, por lo debe tenerse especial cuidado en la definición del estado estandar.

Teniendo en cuenta que $a_B = N_B \; B$ y de la ecuación

$$(1) \qquad K_p = \frac{a_R^r \; a_S^s}{a_A^a \; a_B^b} e^{-\Delta G^o/RT}$$

o bien,

$$(2) \qquad K_p = \left(\frac{N_R^r \; N_S^s \ldots}{N_A^a \; N_B^b \ldots}\right) \left(\frac{\gamma_R^r \; \gamma_S^s \ldots}{\gamma_A^a \; \gamma_B^b \ldots}\right) \Pi^{(r + s \ldots) - (a + b)}$$

si además el sistema tiene NI mols de un componente inerte,

$$N_R = \frac{n_R}{n_A + n_B + \ldots n_R + n_S + \ldots n_I}$$

ahora bien;

$$K_{\gamma} = \frac{\gamma_R^r \quad \gamma_S^s \ldots}{\gamma_A^a \quad \gamma_B^b \ldots}$$

En general K_{γ} es afectada por los cambios de presión, en tanto que K_p no lo es.

Para las reacciones que se efectúan a bajas presiones, especialmente cuando se acercan a la atmosférica, los coeficientes de actividad se aproximan mucho a la unidad y el valor de K no afecta el valor de la ecuación (2), por el contrario a presiones altas éste término puede llegar a adquirir un efecto considerable sobre el valor de la constante de equilibrio K_p.

La ecuación (2), se puede escribir en la forma siguiente,

$$(3) \quad K_p = \left[\frac{n_R^r \quad n_S^s \ldots}{n_A^a \quad n_B^b \ldots}\right] K_{\gamma} \left[\frac{\pi}{n_A + n_B + \ldots n_R + n_S + \ldots n_T}\right]^{r+s-a-b}$$

Cualquier cambio que tienda a aumentar el miembro derecho de ésta ecuación, tenderá a aumentar la conversión de la reacción.

Para un estado estandar determinado el valor de la constante de equilibrio K_p solo depende de la temperatura a la que se encuentra el sistema, por lo que un aumento en la temperatura incrementará el grado de conversión de la reacción si ésta es endotérmica y disminuyendo la temperatura se logrará el aumento de conversión para una reacción exotérmica.

De lo anterior se concluye que puesta que la reacción (1) siendo endotérmica, se incrementará procurando el aumento de temperatura; en tanto que la reacción (2) se efectúa a temperaturas relativamente bajas, ya que es ligeramente exotérmica.

Puesto que el valor de K_{γ} es afectado por las variaciones de la

presión, se puede adelantar, que si la compresibilidad de los productos es mayor que la delos reactivos, un incremento en la presión tiende a disminuir el valor de K_γ con el aumento consiguiente de la conversión.

El efecto de la presión es mayor en las reacciones gaseosas en que hay aumento del número de mols. Si no cambia el número de mols, el exponete del miembro dercho de la ecuación (3), será igual a cero y la presión tendrá poca significación en el equilibrio del sistema, los cambios pequeños que ocurren pueden atribuirse a las variaciones de K_γ. Esta es una representación más cuantitativa del principio del equilibrio móvil de Lechatelier-Braun, de acuerdo con el cual, si el número de mols del sistema gaseoso reaccionante disminuye, un aumento en la presión hará que el grado de conversión aumente y si por el contrario la reacción transcurre con un aumento delnúmero de mols, la disminución de la presión hará que la reacción se dezplace a la derecha.

La presencia de nI mols de un gas inerte en el sistema gaseoso en que se produce un aumento del número de mols, equivale a que el segundo miembro de la ecuación (3) disminuya, lo que equivale a una disminución de la presión. De lo anterior se concluye que para una reacción gaseosa en la que hay aumento en el número de mols, el grado de complexión se incrementa, agregando al principiar el proceso un gas inerte; si no existe aumento en el número de mols, la presencia del diluyente no tiene efecto, prácticamente, sobre el grado de conversión de la reacción.

En la reacción(1) , existe éste caso, por lo que se hace necesaria la presencia de un diluyente, lo que se ha logrado con el aumento de la relación H_2O / CH_4.

Se ha visto que la cantidad mínima de vapor de agua necesaria para que no se deposite carbón sobre la superficie del catalizador, es cuando se cumple la relación H_2O / CH_4 = 1.40; puesto que el vapor de agua que entra al sistema es el doble de la cantidad gas natural, se puede considerar que el exceso de vapor actúa como diluyente y por lo tanto mejora el rendimiento de la reacción.

Cuando un reactivo, por cualquier circunstancia solo se pude proveer en cantidades limitadas, el reactivo de que se disponga en mayor cantidad, debe ponerse en exceso. Así si el reactivo límite en la reacción es A, un aumento delnúmero de mols del reactivo B, tenderá a aumentar el número total de mols de los productos R y S, o lo que es lo mismo la complexión de la reacción se aumenta, por que se ha convertido mayor cantidad del reactivo A. En las reacciones (1) y (2), el exceso de agua alcanza a cubrir éste objetivo.

El efecto que sobre el grado de conversión ejerce la presencia de productos de la reacción al principio de la operación, se observa del segundo miembro de la ecuación (3), en la cual aumentando las cantidades de R y S, se disminuye la conversión de cualquiera de los reactivos, ya que de ésta manera se alcanza más pronto el equilibrio.

Ya se discutió el efecto que sobre la conversión tiene el aumento del espacio-velocidad, un aumento de ésta propiedad del sistema, ocaciona una disminución en la efectividad del catalizador, lo que se traduce en una disminución del grado de conversión de la reacción.

BIBLIOGRAFIA.

1).- Glastone S. Tratado de Química-Física. pag. 195-98, 236-44 Edit. Aguliar 1952 Madrid.

2).- Marek L.F. and Hahn D. The catalytic oxidation of organic compounds in the vapor phase. pag. 259- 82. The Chemical Catalog Co. Inc. N.Y. 1932.

3).- Birksen R.A. and Riesz C.H. Ind. Eng. Chem. 45, No. 7 pag. 1562- 65 (1953).

4).- Becerril M.D. Posibilidades de desarrollo de la industria petroquímica en México. Departamento de investigaciones industriales Banco de México 1957.

5).- Nelson W. L. Petroleum Refinery Engineering. pag. 63- 66, 331-50. Second edition Mc Graw-Hill Co. N.Y. 1941.

6).- Chávez h. Ma. de Jesús. Análisis cromatográfico de gases derivados del petróleo. Tesis E.N.C.Q. Tacuba D.F. 1958.

7).- Arnold M.R. and col. Ind. Eng. Chem. 44 No. 6 pag. 999-1003. 1958.

8).- Cloug K. H. Rev. Soc. Quim. Méx. Vol. II No. 2 . pag. 81-91. 1958.

9).- Crawford P.B. and Cunningham W.A. Ptr. Ref. 35 No 1 pag. 169-173 . 1956.

10).- Hoogschagen J. Ind, Eng. Chem. 47 No. 5. pag. 906-13 1955.

11).- Updegraff N.C. Petr. Ref. 38, No. 9 pag. 176-78.1959.

12).- Shinkay F.G. Chem. Eng. 66 , 5-X-59. pag. 143-46.

13).- Bass S.M. Cem. Eng. 67, 25-VII-60. pag. 124-26.

14).- Hougen O. and Watson H. Chemical process principles.
pag. 250-52, 710-16, 731-36, y 891-94.
Jhon Willey and Sons 1957. N.Y.

15).- Anónimo. Ingeniería Química, Pag. 28-29 Núm. 51 Enero 1960.