

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO SOBRE LA OBTENCIÓN INDUSTRIAL
DE ALCOHOL METILICO SINTÉTICO

T E S I S

que para su examen profesional de

Ingeniero Químico

presenta

HUMBERTO CASAS RONQUILLO

México, D. F.

1 9 4 5



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A la memoria de:

mi madre

mi abuela

A mi padre
y hermanos.

I N D I C E

- I.- Generalidades.
- II.- Usos y principales aplicaciones industriales del alcohol - metílico y derivados.
- III.- Estado de esta industria en México e importancia de su establecimiento en mayor escala.
- IV.- Estudio del equilibrio y la reacción química.
- V.- Forma más económica de obtención de materias primas.
- VI.- Condiciones de trabajo.
- VII.- Cálculo del equipo.
- VIII.- Conclusiones.
- IX.- Bibliografía.

CAPITULO I

GENERALIDADES

Estudio Estadístico.- Reseña Histórica e Introducción.-

Veremos primeramente algunos datos sobre producción, exportaciones e importaciones de alcohol metílico en los principales países industriales:

ALEMANIA.- La mayoría del alcohol metílico producido es sintético, hecho del producto (CO de la producción de gas de agua) en la síntesis del NH_3 por el procedimiento Haber Bosch.

Ultimamente (1938) ha adquirido una nueva e importante utilización con el decreto gubernamental que los prescribe como mezcla en la gasolina para motores.

Se exportaba (1938) principalmente a Japón, Gran Bretaña, Suiza y Rusia. La exportación llegó a su máximo en 1937 con un valor de \$ 3,178,000.00 por 11,304 toneladas. La producción no se sabe exactamente.

BELGICA.- En 1938 existían cuatro plantas destiladoras de madera. Se produce también sintético.

BULGARIA.- Existen plantas destiladoras de madera con una pequeña producción que en 1939 fué de 12,000 litros.

CHECOSLOVAQUIA.- Como dato de importancia diremos que se producen plásticos a base de fenol y formaldehído; este último obtenido del alcohol metílico que se produce exclusivamente por destilación de madera (1938).

JAPON.- El desarrollo alcanzado por la industria del metanol sintético es extraordinario, ya que la producción au-

mentó de 151 toneladas en 1924 a 19,650 en 1939; principalmente debido a plantas de metanol sintético puestas en operación en los últimos 10 años con capacidades que varían entre 1,500 y 3,000 toneladas.

ESTADOS UNIDOS.- El primer alcohol metílico sintético europeo fué introducido en 1923 (a la mitad del precio del obtenido de la madera); en 1937 se producían ya 33,374,015 Gal. y continuó aumentando la producción hasta llegar a un 90% del que se obtiene de cualquiera fuente. Indiscutiblemente es el primer productor en el mundo.

Su costo básico debe tomarse relacionado con el del NH_3 , puesto que el valor del metanol puede ser calculado de la demanda de NH_3 directamente.

INGLATERRA, FRANCIA, ETC.- No se tienen datos precisos al respecto.

Indiscutiblemente se puede decir que la Química Sintética es de las ramas de la Industria Química la que aumenta su importancia con mayor rapidez día a día. El gran desarrollo alcanzado por la Síntesis Química, sobre todo en los últimos años, débese principalmente a su imprescindible utilización como medio de obtención de ciertas materias primas naturales, de capital importancia para la Industria en general que escasean o faltan casi totalmente en ciertos países europeos ya de por sí altamente industrializados, tales como Alemania, Francia, Inglaterra, etc., etc.

Entre estos compuestos de singular importancia se encuentran principalmente los hidrocarburos y sus derivados oxí

genados, el amoníaco, alcohol metílico, etc., etc.; ya todos obtenidos sintéticamente por hidrogenación catalítica de mezclas gaseosas.

El desarrollo alcanzado por esta industria del metanol sintético en Alemania, Estados Unidos y Japón es extraordinario; pero no obstante este gran desarrollo en el extranjero en México no hay ninguna fábrica de alcohol metílico sintético. Por las estadísticas de importaciones de él y sus derivados se verá la necesidad de una fuente de producción interior.

El proceso más antiguo de obtención de metanol es el de la destilación pirogenada de la madera con neutralización posterior del ácido piroleñoso obtenido por CaCO_3 y luego una destilación fraccionada para separar los componentes extraños, acetona y aceite hidrocarbonado. El costo de producción en este proceso se aminora por la presencia de los subproductos que se obtienen simultáneamente.

Este método fué hasta hace pocos años su principal fuente de obtención.

La industria de la destilación de la madera está refaccionada y protegida en varios países por disposiciones gubernamentales; se auxilia con innovaciones en la recuperación de subproductos pero está muy amenazada por la producción de metanol sintético, la obtención de ácido acético a partir de acetileno y al proceso de obtención de acetona por fermentación.

Ya en 1913 la Badische Anilin und Soda Fabric iniciaba sus primeros ensayos de obtención por síntesis, operando a 100 atmósferas y 400°C . En 1921, Colvert obtuvo el metanol a

partir de gas de agua; con un rendimiento de 80% del teórico, pero el proceso se guardó en secreto. Débese en fin a Patart el año de 1923 el primer proceso conocido con rendimiento económico factible de aplicación industrial (94%).

Patart patentó su descubrimiento en varios países; en Estados Unidos tiene el número 1,836,085. Según dicha patente, el equipo consta de: 1.- Una compresora que comprime los gases a 150-250 atmósferas. 2.- Un precalentador que lleva los gases a una temperatura de 300°C. y los pasa a 3.- Un convertidor que no es otra cosa que un recipiente que contiene el catalizador granulado, por donde se hacen circular los gases, y donde se transforma parcialmente en metanol. 4.- Un condensador donde se enfría la mezcla gaseosa y se licúa el metanol producido.

En el fondo del condensador se acumula el metanol licuado y es sacado por una tubería de descarga. Los gases que no se han condensado (CO, H₂, etc.) salen por la parte media del condensador; y de ahí pasan a la bomba de recirculación. 5.- La bomba de recirculación que proporciona la presión necesaria para la recirculación de los gases.

Los procedimientos de trabajo que se siguen actualmente están basados en el principio anterior y generalmente están protegidos por patentes; citaré algunos:

Procedimiento R. L. Brown; Alfred T. Larson; William D. Wilcox. Todos son cíclicos (el Procedimiento Larson puede o no serlo). Se diferencian entre sí, por la presión y la temperatura de trabajo; por el catalizador empleado, por el mo-

do de obtener la materia prima, etc., etc. A continuación se expondrán las principales características de cada uno.

PROCEDIMIENTO GEORGES PATART.

El catalizador empleado es una mezcla de ZnO y Cr_2O_3 . La presión de trabajo varía entre 150 y 250 atmósferas; y la temperatura media es de $300^{\circ}C$. El rendimiento en estas condiciones es relativamente bajo pero en cambio se aprovecha la energía empleada en la compresión. El catalizador resiste perfectamente a la temperatura de trabajo sin afectar su actividad; debido principalmente a la presencia del Cr_2O_3 .

Patart llegó experimentalmente a la conclusión de que los catalizadores más apropiados para la Síntesis del metanol o derivados oxigenados de compuestos orgánicos son los mismos por los cuales los hidrocarburos no saturados y los hidrocarburos aromáticos pueden polimerizarse (o condensarse) y combinarse con el H_2 de la manera más práctica; de ahí que Patart usa como materia prima para la Síntesis una mezcla de CO ; CO_2 , H_2 ; junto con hidrocarburos no saturados (C_2H_4 , C_2H_2 , etc.) o hidrocarburos aromáticos (C_6H_6 , $C_6H_5CH_3$, etc.) ya provengan estos últimos de la fuente de producción de la mezcla gaseosa o ya se agreguen posteriormente.

Esta mezcla gaseosa es circulada por el circuito cerrado durante 8 horas y la parte de gas que ha reaccionado, es remplazada periódicamente por una cantidad semejante de la mezcla gaseosa.

PROCEDIMIENTO R. L. BROWN

Utiliza un proceso cíclico simultáneamente al empleo de una sangría de gas (para evitar el acumulamiento de gases inertes) e introduciendo gas fresco para compensar la sangría y el gas reaccionado.

El gas CO_2 formado en el circuito tiene que disminuirse; eliminándose prácticamente, pues disminuye la actividad del catalizador, además de que actúa como diluyente de la mezcla ya que disminuye la relación de metanol a sus homólogos superiores formados en la Síntesis.

Presenta también la innovación de la eliminación del contenido de CO_2 de los gases residuales antes de entrar nuevamente en contacto con el catalizador. El absorbente usado puede ser un álcali cáustico; el $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ si se quiere obtener alcohol metílico puro; si se quiere usar como anticongelante se puede utilizar alcohol isopropílico o éter isopropílico, éteres de metilo y arilo, etc., etc., (en general éteres de distinto punto de ebullición; preferiblemente mezclados).

La temperatura usada es de 300 a 340°C.; con un espacio velocidad de 10,000 a 20,000.

PROCEDIMIENTO ALFRED T. LARSON.

Se caracteriza por la posibilidad del uso de una serie de catalizadores; de los cuales el más usado contiene 75% de CuO ; 20% de MnO_2 y 5% de MgO . Esta serie de catalizadores de diversa composición puede usarse obteniéndose los mismos resultados, variando únicamente la presión y la temperatura de acuerdo con la clase de catalizador.

Las presiones varían entre 400 y 1000 atmósferas y las temperaturas entre 250 y 500°C. Tiene el inconveniente - que debido a la alta temperatura, el catalizador se desactiva - (también por envenenamiento; principalmente por azufre).

PROCEDIMIENTO WILLIAM D. WILCOX

Se caracteriza por el uso de un convertidor de diseño especial muy semejante al usado en la planta piloto; únicamente que el gas al pasar por el catalizador (que se encuentra situado entre los espacios que dejan varios cilindros concéntricos; formando dos capas de distinta composición, una de Cu finamente dividido con un 20% de ZnO y la otra por ZnO y Cr₂O₃; este último permite el uso de temperaturas de 450°C. sin afectar el catalizador) puede hacerlo de dos maneras:

Cuando se emplean 2 o más cilindros concéntricos; - el gas pasa por el catalizador horizontal y normalmente a las - paredes de la cámara de conversión, ya sea por el espacio del - cilindro interior o por el espacio que recubre el cilindro exterior; (el recorrido del gas es de 9 a 13 pulgadas).

Para utilizar la capacidad total del tubo de conversión, el gas se pasa por el catalizador paralelamente a las paredes del tubo; (el catalizador puede tener un espesor de 4 a 6 ft.).

Para la síntesis se utilizan mezclas gaseosas de -- composición estequiométrica $H_2/CO = 2$; obtenidas por disociación del gas natural o por cracking del gas de los petróleos -- (ambos a alta temperatura).

300°C.; pasa al segundo en donde alcanza una temperatura de 450 grados C.

Para finalizar este capítulo insertaré algunos datos sobre la industria de destilación de leña en Argentina.

PRODUCCION ANUAL DESTILANDO 100,000 TONS. DE LEÑA

(1 9 2 9)

	M/N Argentina
4,500,000 lt de alquitrán vegetal a	\$ 0.10 lt
1,295,000 " " $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (98%) a	\$ 0.70 lt
1,000,000 " " metileno (80-82%) a	\$ 0.55 lt
1,000,000 " " antisárnico y desinfectante	\$ 0.38 lt
558,000 " " ácido técnico (30%)	\$ 0.20 lt
150,000 " " aceite de acetona a	\$ 0.55 lt
100,000 " " metanol (96%) a	\$ 0.80 lt
22,500 toneladas de carbón vegetal	

INVERSION DE CAPITAL (1929)

Instalación ... terreno, desvíos, edificios	\$ 1,000,000.00
Maquinaria alambiques, retortas, etc.	\$ 2,500,000.00
Capital de giro	\$ 1,500,000.00
	<hr/>
	\$ 5,000,000.00

ELEMENTOS: MATERIAS PRIMAS DEL PAIS

Leña	100,000 TON/AÑO
H_2SO_4	1,620 " "
Cal	2,100 " "
Transportes y fletes	100,000 " "
Combustible (Petróleo)	15,000 " "

Personal (800 obreros, 200 empleados)

Señálase junto con los anteriores datos en el estudio correspondiente a la misma Industria, la referencia de Molinari en su Química y que dice:

Para el éxito de la Industria en la destilación de madera es necesario que concurren a colaborar simultáneamente una serie de factores; el abastecimiento de materias primas, el precio de las mismas y de la mano de obra y la facilidad de venta de la producción; pero sobre todo es necesario que cada Usina destile no menos de 25 a 30 Tons diariamente, aplicando re-tortas muy grandes y hornos muy bien estudiados para el mejor aprovechamiento del calor. Casi ninguna de las fábricas instaladas en Italia satisface estos requisitos.

Por otra parte señalemos el siguiente hecho: las reservas forestales del mundo disminuyen rápidamente, v.gr.: En Estados Unidos más de 50,000 Km² de bosques se sacrifican anualmente para la Industria y para la exportación de determinadas maderas de pino. Esto preocupa a los gobiernos y la explotación forestal tiende a disminuir.

Todo lo anterior viene a contribuir a lo dicho en páginas anteriores; es decir, las ventajas están de parte del metanol sintético, como se comprueba por el hecho de que en los principales países industriales, la mayoría de ellos no exentos de bosques, el mayor porcentaje de producción corresponde al sintético.

CAPITULO II

USOS Y PRINCIPALES APLICACIONES INDUSTRIALES DEL ALCOHOL METILI CO Y DERIVADOS

Independientemente de la fabricación del formaldehído y su uso como desnaturalizante del alcohol etílico, tiene numerosas aplicaciones, tales como:

- 1.- Disolvente.
- 2.- Reactivo y agente metilador.
- 3.- Anti-congelante.
- 4.- En la refrigeración.
- 5.- En la vulcanización.
- 6.- En la obtención de anilina y numerosas otras materias colorantes.
- 7.- Diluyente, desengrasante.

Sus aplicaciones aumentan diariamente en número e importancia, sobre todo como metilador en síntesis orgánica.

En años recientes, el formaldehído ha adquirido importancia máxima como constituyente de varias resinas sintéticas, plásticos y productos intermedios en la fabricación de explosivos como el pentaeritral.

La gran demanda militar lo ha escaseado, así como también su actividad en ciertos plásticos como son los metacrilatos. Si unimos a esto su indispensable utilización en la desnaturalización del etanol, podemos decir que su futuro industrial está asegurado.

COMPUESTOS PRINCIPALES DERIVADOS DEL ALCOHOL METILICO

La producción de metanol se destina a:

- 41 % a la preparación de formaldehído,
- 31 % a la desnaturalización del etanol,
- 23 % a la manufactura de diversos solventes, y el
- 5 % restante a la obtención de la dimetilanilina.

Como hemos citado anteriormente, su utilización en síntesis orgánica se ha extendido bastante, sobre todo como metilador en productos tales, como son el acetato, cloruro, yoduro, etc., de metilo.

Los datos estadísticos del consumo y producción de estos derivados, son complejos, ya que generalmente no se mencionan la materia prima secundaria, sino tan sólo el producto comercial ya terminado. A veces se mencionan ambos, sin embargo, en las estadísticas no sabemos si se han incluido en la producción de materia prima primaria aquéllos compuestos que no se venden como tales, sino transformados en otros productos. Es debido a esto por lo que no se incluye en esta tesis, datos exactos del consumo relativo de distintos derivados del metanol.

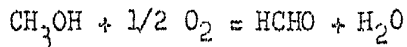
Más adelante veremos por los datos de las estadísticas mexicanas que el consumo de formaldehído es muy superior al del mismo alcohol metílico. Por estos mismos datos comprendemos que se necesita el establecimiento de una industria de transformación del alcohol metílico para el buen éxito de la industria en gran escala. De aquí el interés que nos reporta ver la facilidad o dificultad con que se pueden obtener

los derivados de gran demanda a partir del metanol. Ya que es tan conocida la fabricación de ésteres a partir de un ácido y un alcohol; se tratará solamente de la obtención de formaldehído, la cual de por sí es ya mucho más importante.

PRODUCCION DE FORMALDEHIDO

La oxidación de metanol a formaldehído, se puede llevar a cabo en varias formas. Desde principios del siglo se efectuaba ya en cámaras que contenían un catalizador (2). En 1908, Blank introdujo el uso de la plata como tal, aumentando el rendimiento en un 10 a 15 % sobre el obtenido con los catalizadores de cobre usados comúnmente. Desde entonces han aparecido numerosos nuevos catalizadores.

La reacción que se efectúa es la siguiente:



Esta reacción se lleva a cabo regulando constantemente la temperatura; la relación de aire a metanol y el tiempo de contacto necesario para asegurar una producción alta y una alta eficiencia.

Las mallas usadas están soportadas en sus extremos por placas que varían en número, de acuerdo con el aparato utilizado; 199 en el primitivo debido a Orloff; 6 en la cámara catalítica de Meyer que contiene la malla de 110 mm. de longitud. En ambos tipos, la eliminación del calor se lleva a cabo en las dos formas que son la radiación y el calor sensible en los productos de la reacción.

Los gases que salen del convertidor, se enfrían rápidamente, pasando a un absorbedor donde una solución acuosa -

fría retiene el formaldehído, obteniéndose una solución con 35 a 40 % y algo de metanol y ésteres. En un segundo absorbedor se retira el metanol.

Los gases que salen se lavan para extraer pequeñas cantidades de alcohol metílico y la solución débil es concentrada en una columna de rectificación y el metanol es nuevamente usado en el proceso.

El formaldehído se concentra por destilación hasta un 60 - 65 %.

Se ha encontrado que manteniendo la mezcla reactante neutra, disminuyen los sub-productos. La neutralización se asegura agregando amoníaco a la mezcla gaseosa entrante.

La solución comercial que se vende en el mercado es de 37 %, así que es necesario agregar agua para disminuir la concentración. El formaldehído también aparece en el mercado en la forma de un polímero sólido hidratado, llamado para formaldehído que contiene un 95 % del mismo y que se prepara por evaporación de la solución.

En aparatos comerciales se ha logrado obtener conversiones hasta de 96 %.

El desarrollo de más activos catalizadores utilizados a temperaturas inferiores a 300°C. sin reducción de la eficiencia, han logrado aumentar la producción, debido también al uso de cámaras de reacción y de nuevas relaciones aire alcohol.

Debemos aclarar que estos procesos de transformación del metanol en formaldehído no son tan sencillos como a -

primera vista parece y que para diseñar y operar eficientemente una planta de esta naturaleza, se requiere hacer un estudio físico-químico extenso de esta reacción, así como consultar toda la literatura que hay al respecto; estudio que quedaría fuera de lugar aquí.

Para finalizar este capítulo, se insertan a continuación las estadísticas de las importaciones mexicanas de formaldehído, metanol y principales derivados, en la que se observa una vez más que el consumo de metanol como tal, tiene poca importancia en relación al consumo de sus derivados.

Importaciones registradas durante los años de 1934 a 1943;
relativas a las fracciones que a continuación se indican

FRACCION O CLASIFICACION	AÑO	UNIDAD	CANTIDAD	VALOR
6.01.12. Metanol	1934	K.B.	9,625	\$ 13,500.00
	1935	"	11,712	" 11,432.00
	1936	"	14,850	" 21,065.00
	1937	"	15,201	" 15,995.00
	1938	"	6,457	" 9,621.00
	1939	"	8,240	" 10,258.00
	1940	"	6,792	" 10,374.00
	1941	"	16,690	" 22,160.00
	1942	"	5,770	" 10,472.00
	1943	"	37,552	" 26,846.00

FRACCION O CLASIFICACION	AÑO	UNIDAD	CANTIDAD	VALOR
6.06.56 Formaldehido	1934	K.B.	62,128	\$ 25,323.00
	1935	"	57,097	" 26,371.00
	1936	"	78,839	" 41,646.00
	1937	"	90,037	" 32,544.00
	1938	"	70,453	" 37,049.00
	1939	"	101,099	" 49,156.00
	1940	"	81,463	" 44,830.00
	1941	"	25,994	" 19,443.00

CAPITULO III

ESTADO DE ESTA INDUSTRIA EN MEXICO E IMPORTANCIA DE SU ESTABLECIMIENTO EN MAYOR ESCALA

En el Capítulo I se ha señalado ya que en México no existe en absoluto Industria de Alcohol metílico sintético. La gran importancia de su establecimiento estriba en el aumento de la demanda que ha adquirido él y sus derivados, así como la necesidad de obtenerlos económicamente.

Recalcaremos únicamente tres de sus principales utilizaciones:

I.- Su transformación en formaldehído para la obtención de plásticos sintéticos, Industria que es de enorme importancia hoy día.

II.- Su empleo en la mezcla para motores (gasolina y alcohol) que se está extendiendo universalmente.

III.- Su empleo en Síntesis Orgánica, que está muy desarrollado.

Estas utilizaciones a la vez que nos hacen más patente aún las oportunidades de la Industria, nos recuerdan el hecho en el cual insistiremos nuevamente de la necesidad de la implantación de una Industria de transformación del metanol.

CAPITULO IV

ESTUDIO DEL EQUILIBRIO Y DE

LA REACCION QUIMICA

Las ecuaciones fundamentales básicas y necesarias en el cálculo de las constantes de equilibrio, ampliamente conocidas, son:

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_f \quad (1)$$

$$\Delta F^0 = \Delta H_0 - \Delta C_1 T \ln T - 1/2 \Delta C_2 T^2 - 1/6 \Delta C_3 T^3 + IT \quad (2)$$

$$K_f = K_p K_g \quad (3)$$

$$K_f = K_{eq} = K_N \cdot K_g \cdot P^{\Delta n} \quad (4)$$

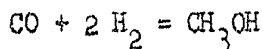
o sea:

$$K_p = K_N P^{\Delta n} \quad (5)$$

El efecto de la temperatura y de la presión en el equilibrio se deducen claramente de las ecuaciones (2) y (5) que nos dan los valores ΔF^0 y K_p respectivamente, los cuales son substituídos en las ecuaciones (1) y (3).

Veamos la utilización directa de estas ecuaciones en el caso de la síntesis del metanol.

Usando la mezcla estequiométrica teórica, es decir, un mol CO y dos moles de H_2 , la reacción de las síntesis es:



Si consideramos que en el equilibrio se han formado X moléculas de metanol, tenemos:

$$1 - X + 2 - 2 X + X = 3 - 2 X$$

Como el total de moléculas en el mismo; por lo tanto:

$$\frac{\frac{X}{3 - 2X}}{\frac{1 - X}{3 - 2X} \left(\frac{2 - 2X}{3 - 2X}\right)^2} = K_N = \frac{P^2}{K_g} K_{eq}$$

Para cada valor de la presión, K_N se valúa usando los valores de K_g que se encuentran en la gráfica de la página 152 del Ind. & Eng. Chemistry (1940), figura 3, y se resolvió para el valor de X por aproximaciones.

Las menores temperaturas a las cuales funcionan eficazmente los catalizadores son de 225°C.; en la práctica industrial se usan generalmente 300°C. a cuya temperatura corresponde una $K_{eq} = 2.32 \times 10^{-4}$.

El efecto de la presión se observa claramente en la siguiente tabla

CH₃OH a 300°C.

PRESION ATMOSFS	K_g	K_N	% DE CONVERSION A CH ₃ OH
10	0.96	0.0242	0
25	0.90	0.1610	1.7
50	0.80	0.725	8.0
100	0.61	3.800	24.2
200	0.38	24.400	48.7
300	0.27	77.400	62.3

Comparemos estos resultados con los valores experimentales obtenidos para la síntesis del metanol. Estos valores experimentales varían ampliamente según se ve por la siguiente tabla:

PRESION ATM.	$K_p \times 10^3$ 250°C.	$K_p \times 10^4$ 300°C.	$K_p \times 10^5$ 350°C.	$K_p \times 10^6$ 400°C.
1	320	430		
1	4.7	6.0		
1	3.1	4.5		
1	5.90	6.40	7.90	20
50	1.25	1.90		
70-100	2.10	1.60	2.0	3.1
150				19.2
180				19.8
204				18.0

No obstante que los valores experimentales pueden ser algo bajos, debido a la influencia de las reacciones secundarias, concuerdan entre sí con bastante aproximación y se considera generalmente que representan casi las verdaderas condiciones de la reacción.

El efecto de la temperatura se obtiene de las ecuaciones (1) y (2), de donde se deduce que K_p es decreciente con la misma.

Veamos algunos datos que resumen el efecto de la presión y la temperatura.

% de CH₃OH en el equilibrio cuando H₂/CO = 2

TEMP. °C	PRESION ABSOLUTA EN ATMOSFERAS						
	1	10	50	100	300	600	1,000
200	0.32	28.10	58.40	71.95	85.62	90.70	93.40
300		0.25	5.47	15.62	43.05	59.80	69.80
350		0.04	1.02	3.69	19.51	37.11	50.46
440			0.20	0.85	6.35	17.30	29.80
500				0.07	0.61	2.34	5.80
600					0.09	0.37	1.02

Según los datos anteriores, es conveniente operar a temperaturas bajas; sin embargo, a bajas temperaturas la reacción es tan lenta que impediría un trabajo económico. Veamos pues sobre la velocidad de reacción en función de la temperatura.

La reacción de la síntesis es de tercer orden. En ausencia de catalizadores es extremadamente lenta, lo que se explica fácilmente, ya que se requiere un choque de dos moléculas de hidrógeno y una de CO a un mismo tiempo y con la suficiente energía para producir una molécula de CH₃OH.

La acción de los catalizadores se puede explicar en dos formas. En el primer caso se supone una combinación del catalizador con una de las dos sustancias reaccionantes; combinación que es posteriormente descompuesta en el catalizador primitivo y en la sustancia producto de la síntesis. La segunda explicación es de carácter meramente físico; una o dos de las sustancias reaccionantes se absorbe en el catalizador faci

litando en esta forma los choques entre las moléculas; en nuestro caso lo más probable es que se trate de una adsorción en el catalizador.

La velocidad de reacción depende de:

- 1.- La temperatura.
- 2.- La presión.
- 3.- Actividad del catalizador, que es función de:
 - a).- De la composición química.
 - b).- El estado de agregación.
 - c).- El grado de homogeneidad.
 - d).- La presión.
 - e).- La temperatura.
- 4.- La velocidad del flujo a través del catalizador.
- 5.- Las concentraciones de los reactivos y del producto.

Es pues muy difícil un estudio completo tomando en cuenta todas estas variables. Sin embargo, se tienen datos experimentales en los que se ha tomado como constante todas las variables menos una. Veamos algo de lo que se ha publicado al respecto.

Empecemos primeramente por definir el espacio velocidad que es el volumen de gas (en condiciones normales) que pasa por la unidad de volumen de catalizador en la unidad de tiempo. Lo que determina la velocidad de reacción no es la velocidad de los gases a través del catalizador, sino el tiempo de contacto, pues se ha visto que a presión y a temperatura constante, el porcentaje de conversión es aproximadamente constante.

Si tenemos un volumen dado de catalizador y de gases que van a pasar en la unidad de tiempo, la velocidad del gas dependerá -- del tamaño de la sección transversal y, por lo tanto, de la velocidad relativa de los gases; el porcentaje de conversión es casi igual.

De las varias mezclas de óxidos metálicos usados como catalizadores en la síntesis del metanol, las mezclas de ZnO y Cr_2O_3 son las mejores según Fatart (1926) por su alta producción en la síntesis, actividad persistente durante la operación, facilidad de preparación, gran insensibilidad a los venenos y su facilidad de regeneración.

De esta serie de catalizadores formados mezclando -- los dos óxidos en distintas proporciones y luego reduciendo con H_2 , los más activos son aquéllos en los que la relación de moles de Zn a moles de Cr es aproximadamente la unidad (Ind. & Eng. - Chem. 1935).

Los siguientes datos experimentales fueron obtenidos para distintos catalizadores de esta serie en un aparato experimental de laboratorio sobre muestras con un tamaño de 8 a 30 mallas a temperaturas de 400°C . y a una presión de 178 atmósferas.

ESPACIO VELOCIDAD A LA ENTRADA	% DE CONVERSION	CATALIZADOR USADO
4,700	18.0	Zn ₉₂ Cr ₈ a 400°C y 178 atm.
18,900	14.1	
25,000	12.4	
45,700	9.5	
92,000	7.7	
101,500	7.2	
190,000	4.9	
25,000	22.0	Zn ₅₈ Cr ₄₂ a 350°C y 178 Atm
53,000	16.2	
25,000	22.0	Zn ₃₉ Cr ₆₁ a 350°C y 178 Atm
64,000	15.3	

De los datos anteriores se ve claramente que el porcentaje de metanol convertido decrece al aumentar el espacio velocidad. Por otra parte, al aumentar el espacio velocidad en un convertidor, la cantidad total de metanol producido tiende a aumentar ya que la cantidad total de los gases que pasan aumenta. Veamos en qué proporción:

BASE 178 ATMOSFERAS Y 400°C

ESPACIO VELOCIDAD A LA ENTRADA	% DE CONVERSION	MT ³ . DE CH ₄ CH EN UNA HORA	CATALIZADOR USADO
4,700	18.0	846	Zn ₉₂ Cr ₈
18,900	14.1	2,665	
25,000	12.4	3,100	
45,700	9.5	4,340	
53,000	9.2	4,870	
92,000	7.7	7,080	
101,500	7.2	7,320	
190,000	4.9	9,320	
25,000	22.0	5,500	Zn ₅₈ Cr ₄₂
53,000	16.2	8,590	
10,000	25.1	2,510	
25,000	22.0	5,500	Zn ₃₉ Cr ₆₁
64,000	15.3	9,792	

La capacidad de un convertidor crece, pues, notablemente al aumentar el espacio velocidad. Pero al aumentar el espacio velocidad, la energía empleada en la recirculación de los gases aumenta también notablemente.

El espacio velocidad más adecuado, dependerá pues de un balance económico entre el costo de recirculación y los intereses, amortización, etc., al capital invertido en el convertidor.

En el Capítulo VII veremos cómo se calcula la energía empleada en la recirculación.

Para hacer el estudio de la influencia de la composición del catalizador veamos las composiciones, así como algunos datos sobre la actividad de algunos de los catalizadores de la serie mencionada.

COMPOSICION	TEMPERATURA °C. <u>a</u>	ESPACIO VELOCIDAD A LA ENTRADA	% DE CONVERSION
Zn ₅₉ Cr ₄₁	320	25,000	24.4
Zn ₅₈ Cr ₄₂	340	29,000	25.2
Zn ₄₆ Cr ₅₄	340	30,000	26.4
Zn ₄₅ Cr ₅₅	300	33,000	26.9
Zn ₄₀ Cr ₆₀	300	25,000	21.8
Zn ₃₅ Cr ₆₅	320	25,000	17.8
Zn ₂₆ Cr ₇₄	340	25,000	7.4

a: temperatura a la cual se efectuó la conversión máxima.

Varios investigadores han estudiado últimamente la influencia del agente precipitante en la actividad de los catalizadores con resultados tales como los siguientes:

La precipitación de ZnO por Na₂CO₃ da un catalizador más activo que cuando se usa NH₄OH como agente precipitante.

El catalizador de ZnO más activo fué obtenido por precipitación con ligera insuficiencia de Na₂CO₃.

Catalizadores y Métodos de Preparación.

Entre los numerosos catalizadores usados hasta ahora en la síntesis del alcohol metílico citaremos los siguientes; mencionados en la literatura encontrada al hacer el presente estudio.

80 de	CuO	-15 de	MnO ₂	- 5 de	Cr ₂ O ₃
87 de	"	10 "	"	3 "	Al ₂ O ₃
82 de	"	15 "	"	3 "	Zr O
85 de	"	10 "	"	5 "	V ₂ O ₅
87 de	"	10 "	"	3 "	TiO ₂
78 de	"	20 "	"	2 "	SiO ₂
79 de	"	20 "	"	1 "	CeO
87 de	"	10 "	ZnO	3 "	Al ₂ O ₃
85 de	"	10 "	"	5 "	V ₂ O ₅
80 de	"	15 "	MnO ₂	2.5 "	MgO - 2.5 de Cr ₂ O ₃
75 de	"	20 "	"	2.5 "	- 2.5 " V ₂ O ₅

Los anteriores catalizadores se usan en el procedimiento. LARSON y se preparan por vía ígnea.

Existen dos métodos generales de preparación de los catalizadores.

1o.- Método en seco o por vía ígnea. Los óxidos metálicos obtenidos por calcinación de los hidróxidos, nitratos, carbonatos o de los oxalatos respectivos se reducen en la atmósfera de H₂ ó CO a una temperatura de 400°C. durante 4 horas; el polvo resultante se hace briquetas.

2o.- Método en Húmedo. Los hidróxidos, carbonatos u oxalatos obtenidos precipitando las sales correspondientes por hidróxidos, carbonatos alcalinos o alcalino-térreos y oxalato de amonio se filtran, lavan y secan a temperaturas que varían entre 100 y 400°C. en corriente de H₂ ó CO durante 12 horas. El polvillo que se obtiene se muele a un tamaño de 8 a 30 mallas.

Por regla general los catalizadores preparados por vía ígnea dan resultados menos buenos que los preparados por vía húmeda.

La reducción se lleva a cabo en el interior del mismo convertidor, cuidando que la temperatura no sea demasiado alta para no dañarlo en su superficie debido a una fusión incipiente.

La actividad del catalizador así preparado es mayor cuanto menor es su temperatura de preparación.

CAPITULO V

FORMA MAS ECONOMICA DE OBTENCION DE LAS MATERIAS PRIMAS

La resolución de este problema es de capital importancia; ya que por sí mismo puede o no impedir el establecimiento de la misma Industria.

La obtención de los gases puede hacerse por separado o bien por un proceso en que se obtenga directamente la mezcla. Se usan generalmente estos últimos. Los procesos principales de obtención de estos gases en gran escala son:

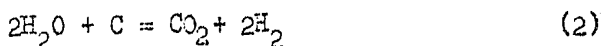
- 1.- Del gas de agua.
- 2.- Del gas natural.
- 3.- De los gases de los petróleos.
- 4.- De mezclas de gas de alumbrado y gas de agua.
- 5.- Del gas de coquización.
- 6.- Por electrólisis del agua.

Los cuatro primeros procesos dan directamente o por adaptación sencilla la mezcla de CO e H₂. Los dos últimos dan solamente el H₂.

1.- El gas de agua se produce por el paso de una corriente de vapor de agua por una capa de carbón calentado al rojo, según la reacción siguiente:



Reacción que si fuese la única que se afectara daría un gas de agua con 50 % de H₂ y 50 % de CO; pero junto con ella se llevan a cabo en menor escala las reacciones:





A temperatura superior a 900°C . se verifica principalmente la (1). A temperaturas de 600°C ., la (2) y la (3). Como todas estas reacciones son reversibles y hay tendencia a producirse un estado de equilibrio entre el H_2 el CO y el CO_2 en la práctica se obtienen resultados muy diferentes de dicho equilibrio debido a que las reacciones gaseosas son muy lentas.

A continuación daremos una composición media del gas de agua:

H_2	-----	49.2
CO	-----	41.3
CO_2	-----	4.2
O_2	-----	0.2
CH_4	-----	0.8
N_2	-----	4.3

El N_2 proviene del aire que se hace pasar intermitentemente para calentar la capa de carbón; ya que la reacción (1) es endotérmica.

El gas de agua y también el gas de hulla siempre -- contienen compuestos de azufre (principalmente orgánicos) que lo hacen inadaptable para la síntesis. Se obtiene casi puro tratando el gas que lo contenga por vapor de agua en presencia de catalizadores (óxidos de hierro, cromo y vanadio) produciendo una nueva cantidad de H_2 (3); descomponiéndose simultáneamente los compuestos orgánicos y formándose H_2S ; que puede eliminarse fácilmente con limonita (óxido férrico hidratado natural).

El CO_2 se elimina por disolución en agua a presión.

Si se quiere obtener el CO, puede absorberse a alta presión por medio de una solución amoniacal de formiato cuproso; de donde se separa lentamente al bajar la presión el CO gaseoso.

Se puede usar también para la separación en los componentes la absorción en carbón activado o en sílice gelatinosa a alta presión; dando libertad posteriormente a los gases absorbidos.

El agua necesaria para transformar el gas de agua a una relación $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, se calcula así:

Si llamamos X el vapor necesario para transformar 100 moles, que tomaremos como base, tenemos:

$$49.2 + X = 2 (41.3 - X)$$

$$X = 11.13 \text{ moles de } \text{H}_2\text{O}/100 \text{ moles de gas de agua original.}$$

La cantidad de carbón necesaria para producir una Ton. de CH_3OH es la siguiente:

1000 kg. de CH_3OH contienen 125 kg. de H_2 , o sean 62.5 moles Kg. que requieren: 567 Kg. de C y ya que 100 moles gr. de gas de agua contienen $41.3 + 4.2 + 0.8$ átomos de C = 556 Kg. equivalentes a $41.3 + 2 \times 4.2 + 2 \times 0.8 = 61.3$ moles gr. de H_2 de acuerdo con la composición del gas y de las reacciones -- (2) y (3).

La cantidad de carbón necesario para producir la -- energía que consumen la producción de gas de agua necesario para una tonelada de CH_3OH puede obtenerse por un balance de calor. En este balance se encuentran, no obstante, dos varia---

bles que cambian mucho según el equipo con que se trabaja y el modo de operar tales como la Temperatura de salida de los gases y las pérdidas por radiación. Por esta razón se ha preferido partir de datos experimentales.

Material para 1000 Ft³ de gas de agua:

Coque cargado -----	36.2 lb.
Aire total inyectado -----	2230 ft ³
Vapor -----	51.9 lb.
Humedad del coque -----	1.5 lb.
Vapor descompuesto -----	23.85 lb
Vapor no descompuesto -----	29.55 lb

ANALISIS DEL COQUE

Humedad -----	4.20
Materia volátil -----	2.69
Carbón fijo -----	89.80
Cenizas -----	7.51
Poder calorífico B.T.U. -----	12650 por lb

ANALISIS DEL GAS DE AGUA

CO ₂ -----	5.40
CO -----	37.00
H ₂ -----	47.30
CH ₄ -----	1.30
O ₂ -----	0.70
N ₂ -----	8.30

De los datos anteriores podemos calcular ya la cantidad de carbón:

32.6 lb. de coque producen $23.85/18$ igual a 1.33 lb mol de H_2 ; además 1.33 por $37/47.3$ igual 1.06 mol lb. de CO que se convierten a 1.06 por $8.9/37$ igual a 0.255 lb mol de H_2 .

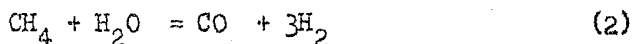
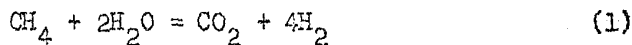
Luego tenemos 1.58 mol lb de H_2 por 36.2 lb de coque. 1000 Kg. de CH_3OH contienen 62.5 moles Kg. de H_2 , luego el coque necesario es: 36.2 por $62.5/1.58$ igual a 1430 kg.

2.- El gas natural consta principalmente de CH_4 , pequeñas cantidades de C_2H_4 y poco N_2 . Veamos algunos casos típicos:

	CH_4	C_2H_4	N_2	CO_2	O_2	H_2S
Poza Rica	84.0	8.0	7.20	0.20	0.10	0.05
Texar Kana	96.0	---	3.20	0.80	----	----
Cleveland	80.50	18.20	1.80	----	----	----
Oil City Pa.	67.60	31.30	1.10	----	----	----

El gas natural puede tratarse de diversas maneras para obtener la mezcla de CO e H_2 , o el H_2 solo en especial.

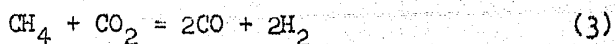
Para obtener la mezcla se tratan los gases a una temperatura superior a $1300^\circ C$. disociándose con vapor de agua según las reacciones siguientes:



Esto se lleva a cabo en el interior de cámaras refractarias calentadas previamente por gas de combustión. Los gases disociados calientes pasan a un recuperador que sirve para calentar el aire que se usa en las cámaras refractarias.

La relación de H_2 a CO se controla por adición de -

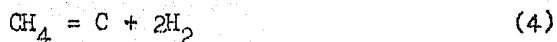
CO₂ en lugar de vapor de agua, de acuerdo con la reacción:



o por adición de O₂ para quemar el exceso de H₂, que resulta -- cuando el CH₄ se disocia según la reacción (2).

Esta relación también se conserva pasando los gases disociados a un generador de gas previamente calentado hasta in candescencia, produciéndose una cantidad de gas de agua por el sobrecalentamiento que traen los gases.

Para la obtención de H₂, el gas se quema en horno -- con material refractario el que ya caliente, se cierra en su en trada de aire y se hace pasar gas solo. Se efectuará la reac ción:



El carbón finamente dividido es arrastrado por el - H₂ que se separa de éste por unos filtros especiales en forma - de bolsas. Cuando se enfría el horno, se repite el ciclo que dura generalmente 5 min., dos de los cuales son de calentamien- to. Este procedimiento tiene la desventaja de que se obtiene solamente la mitad del H₂ que en el anterior, pero en cambio de ja como subproducto carbón en polvo (semejante al negro de hu-- mo) que tiene un precio elevado, y del cual México hace grandes importaciones.

En México se puede obtener gas natural de tres fuen tes:

- 1.- de pozos petroleros, en que se desprende gas al mismo tiempo que patrleo.

2.- de pozos cercanos a pozos petroleros, donde se obtiene gas solamente.

3.- de pozos donde se desprende gas natural y agua tequesquitosa.

Debido a que hace años se está quemando el gas sin provecho en nuestros yacimientos petroleros, se antoja más lógica la primera solución; sin embargo, ya que se tiene el proyecto de inyectar esos gases al subsuelo de donde brotan, con el objeto de aumentar el rendimiento de petróleo, se ha negado la concesión a compañías que lo han solicitado.

Los pozos donde brotan gases y agua tequesquitosa, abundan en la República, pero desgraciadamente los que son conocidos tienen poca capacidad, si bien es cierto que nunca se han hecho investigaciones encaminadas a este fin; sino que casualmente se han encontrado.

3.- Los gases obtenidos en la refinación del petróleo, no aptos para la obtención de gasolina por polimerización, sirven para la síntesis del CH_3OH , después de sufrir un tratamiento idéntico al gas natural que se acaba de estudiar.

4.- Este método es uno de los usados por Patart, para la obtención del gas de la síntesis.

5.- Generalmente se obtiene el H_2 por este procedimiento, cuando cerca de la planta que se va a instalar hay una planta de coquización. Se obtiene de estos gases que lo contienen en un 55 % por licuación, y separación por destilación fraccionada siguiendo un procedimiento semejante al que se usa

para obtener los componentes del aire líquido (Linde, Claude, etc.).

Las desventajas que este procedimiento presentaría en México son numerosas; no hay plantas de coquización del tamaño necesario, se dependería económicamente de otra Industria, no hay garantía de calidad uniforme del gas, etc., etc.

Por estas razones debe desecharse este procedimiento.

6.- Se pueden tener dos casos: el H_2 puede obtenerse por electrólisis del agua en presencia de álcalis cáusticos, dando H_2 y O_2 , o bien, por electrólisis de cloruros alcalinos, dando Cl_2 , H_2 y la base correspondiente. Se tratará primero la electrólisis de soluciones de hidróxidos.

Se distinguen cuatro tipos de celdas: 1.- de diafragma; 2.- de diafragma con las paredes de la celda actuando como electrodos; 3.- de diafragma con electrodos bipolares; 4.- de campana.

El material de que están hechas las celdas es frecuentemente hierro o acero. Los diafragmas son generalmente de tela de asbesto y los electrodos de níquel o hierro niquelado. El níquel tiene la propiedad de poseer un cobre voltaje pequeño y una resistencia a la acción oxidante del O_2 nascente.

Veamos los tipos más usuales en el mercado.

CELDA LEVIN (Electrolabs). Fabricada por la "GAS INDUSTRIES" Co. Es del tipo de diafragma con un cátodo central y dos ánodos exteriores. Ambos electrodos están cobaltizados.

Se fabrican en dos tamaños, de 250 y de 600 A. El mayor tiene una capacidad de $9.6 \text{ ft}^3/\text{hr.}$ y tiene las siguientes dimensiones: $34 \times 37 \times 8.5 \text{ in.}$

CELDA KNOWLES.- También es de diafragma. Los electrodos tienen forma de paralelogramo y están alternados. Todos los ánodos están completamente encerrados por el diafragma que es de asbesto. La tensión de trabajo es de 2.25 V. y produce $48.4 \text{ ft}^3/\text{hr.}$ La celda puede también funcionar además de la temperatura ambiente entre 60° y 65°C. , en cuyo caso lleva superficies de calentamiento apropiadas y trabaja a 2.1 V.

CELDA SHRIVER.- Es de tipo de diafragma con electrodos bipolares. Por construcción se asemeja al filtro prensa. Los electrodos son 60 y cuadrados, con superficie de 1 m^2 .

Se opera con una densidad de corriente de 300 A. y a 120 V., o sean 2 V. por celda. Se producen 7.2 ft^3 de H_2 por KW/hr. Se fabrican en varios tamaños con capacidad de 200 a $24,000 \text{ ft}^3$ de $\text{H}_2/24 \text{ hr.}$ El tamaño más grande ocupa una superficie de $6 \times 26 \text{ ft.}$

CELDA PECHKRANZ.- Se fabrica en Europa como la anterior. Es semejante a la SHRIVER; sólo que el diafragma es metálico.

La capacidad de las celdas comerciales es algo mayor que las del tipo SHRIVER.

De lo anterior se deduce que las celdas que más se prestan al caso particular que tratamos son las SHRIVER o PECHKRANZ; y ya que se fabrican comercialmente en unidades de gran capacidad. Esta capacidad, sin embargo, es pequeña para las

necesidades de una planta de CH_3OH sintético; ya que necesitamos 5 unidades SHRIVER de las ya descritas para una planta de una tonelada diaria de capacidad.

ELECTROLISIS A ELEVADA PRESION

Se ha intentado con éxito la electrólisis a elevada presión ya que las ventajas que se obtienen son muy grandes, pues no hay necesidad de comprimir posteriormente el H_2 , con lo que se ahorran $\frac{2}{3}$ de la energía empleada en la compresión y la compresora requerida sería tres veces más pequeña ya que sólo habría necesidad de comprimir el CO .

La energía teórica consumida en una electrólisis a alta presión sería algo más elevada que a presión ordinaria. En la práctica se ha visto que es al contrario; esto es debido a que a elevada presión, las burbujas no ofrecen tanta resistencia al paso de la corriente.

En el cuadro siguiente se ven algunos datos experimentales:

VOLTAJE DE TRABAJO (a 35°C .)

Presión (ATM)	0.11	20	50	100	150
Corriente (Amp)					
100	2.01	1.94	1.93	1.92	1.89
300	2.24	2.18	2.15	2.14	2.12
500	2.42	2.32	2.30	2.29	2.26
1000	2.81	2.63	2.58	2.56	2.53
1500	3.21	2.92	2.84	2.82	2.79
2000	3.60	3.21	3.13	3.10	3.05

Comercialmente se fabrica la celda Noeggerath.

Esta celda está formada por una serie de recipientes cilíndricos.

cos que sirven de cátodos. El diafragma se encuentra interiormente rodeando el ánodo de níquel. La celda trabaja a 150 atm. y tiene un rendimiento de 10 ft³ de H₂ por KW hr. Constituyendo ésta la desventaja para nuestro uso, ya que su capacidad es muy pequeña.

Las aplicaciones que pueda tener la electrólisis a alta presión en la Industria del CH₃OH sintético en el futuro, tal vez sean muy grandes por las razones anteriores; pero desgraciadamente por el momento las celdas son muy caras y de muy pequeña capacidad. Esto es debido a que los electrodos deben estar contenidos en recipientes de paredes muy gruesas de acero, lo que naturalmente aumenta mucho el costo de la celda.

La electrólisis de soluciones de NaCl tiene a primera vista ventajas muy grandes, ya que se obtienen como subproductos Cl₂ y NaOH; sin embargo, las desventajas son muy grandes:

1.- Las celdas son más costosas y de menor duración; sobre todo los ánodos.

2.- La energía requerida es doble que en el caso anterior.

3.- Para una capacidad media de 10 Ton. diarias de CH₃OH se producirían 1.25 x 40 = 50 Ton de NaOH y 1.25 x 35.5 = 44.4 Ton. de Cl₂. El mercado de México no consume esa cantidad de NaOH ni de Cl₂ o de derivados de éste.

4.- La mayor parte de las celdas producen NaOH de muy baja concentración y con un contenido más o menos alto de NaCl; por lo que sería necesario instalar una planta muy grande

y costosa, para obtener finalmente NaOH sólida o en soluciones concentradas de demanda en el mercado. Para el Cl₂ se presenta un problema análogo, ya que habría que transformarlo a compuestos de fácil venta comercial. Para ver esto más claramente, veamos las concentraciones de las soluciones obtenidas en las principales celdas:

	% NaOH	% NaCl	Eficiencia de la energía.
Allen Moore	13.0	14.0	61 %
Buck Mc Rae	11.0	17.0	62 %
Marsh	12.0	15.0	72 %
Nelson	10.0	15.0	58.5 %
Hooker	12.8	15.0	55.0 %
Gibbs	12.0	15.5	62.5 %
Wheeler	11.0	15.5	62.0 %
Vorce	8.6	15.79	62.1 %

Existe, sin embargo, la posibilidad de obtener parte del H₂ por cada uno de los métodos electrolíticos señalados; en la proporción adecuada según las necesidades de NaOH en el país, así como los derivados del Cl₂.

En resumen tres son los procedimientos posibles de implantar en México; el del gas de agua, el electrolítico y el del gas natural. El procedimiento más conveniente será el -- que resulte más económico que es lo que a continuación veremos:

PROCESO DEL GAS DE AGUA.- Ya se ha visto que el -- consumo de coque es de 1.43 Ton. por tonelada de CH₃OH produci-

do. Actualmente el precio del coque está alrededor de: ----
\$ 60.00 con lo que el costo por materia prima sería de \$86.00
por Ton. de CH_3OH producido.

PROCESO ELECTROLITICO.- El consumo de energía es -
de 13700 KW por Ton. de CH_3OH . En el caso de que la planta -
cuento con su planta hidroeléctrica, el costo del KW hr se pue-
de calcular entre 0.3 y 0.4 cvs.; con lo que el costo por mate-
ria prima queda entre 42 y 55 pesos.

Proceso del Gas Natural.- El costo de la materia --
prima sería únicamente las regalías que se hubiese de pagar al
concesionario. El monto de las mismas es imposible fijarlas,
dependiendo de éstas la economía del proceso.

CAPITULO VI

CONDICIONES DE TRABAJO

Del estudio físico-químico de la síntesis así como de la aplicación de los mismos principios prácticamente se concluye que:

1.- El intervalo de temperatura en el cual se puede llevar a cabo económicamente la síntesis es de 300 a 400°C., ya que a temperaturas muy inferiores a 300°C., la reacción es muy lenta, y arriba de 400°C. el equilibrio es muy desfavorable.

2.- Las presiones usadas en la mayoría de los procedimientos seguidos varían entre 200 y 300 atms. Sin embargo, el uso de mayores presiones aumenta aun más el rendimiento, sin aumentar grandemente la potencia requerida para la compresión, sino que tan sólo trae como consecuencia el uso de una compresora más costosa.

En cuanto al método o forma de trabajo, se puede decir en general que existen dos métodos de fabricación:

1.- Con purificación de la mezcla gaseosa, trabajando a presiones y temperaturas relativamente bajas.

2.- Con materia prima mucho menos pura, pero a presiones y temperaturas mucho más elevadas.

Para un trabajo correcto, el gas debe estar libre de azufre, arsénico y carbonilos que se hayan formado; ya que el arsénico puede traer Fe, el cual junto con el Ni y el Cu cataliza la formación de hidrocarburos, y ayuda a la formación de carbonilos que atacan el catalizador envenenándolo.

Para evitar que se efectúen reacciones secundarias tales como la formación de CH_4 e hidrocarburos y alcoholes superiores que reducen la actividad del catalizador, se usa un catalizador perfectamente seleccionado entre los mencionados anteriormente en los capítulos I y IV, así como también se evita el contacto de la mezcla gaseosa con superficies de Fe, Ni, Co, recubriendo interiormente el convertidor con superficies de Cu ó Al.

La construcción del convertidor y el procedimiento seguido en la operación deberán siempre tener en consideración la necesidad de eliminar el calor de reacción del mismo catalizador, así como también la necesidad de precalentar los gases entrantes a la temperatura de reacción. (En patentes europeas se recomienda el uso de gases inertes, como N_2 , para eliminar (absorber) el calor de reacción; en América no se usa).

Las variaciones de la conversión con la temperatura y la presión, el efecto del espacio velocidad, de la composición del catalizador y demás factores que intervienen, ya se vieron en el Capítulo IV, únicamente puede añadirse que debido a que en la práctica no se da el tiempo tan grande necesario para alcanzar el equilibrio, la conversión resulta ligeramente menor con rendimientos que varían según el sistema de trabajo.

CAPITULO VII

CALCULO DEL EQUIPO

Material de Construcción.- Con excepción de aquella parte del equipo que contiene mezclas de CO, H₂, etc., a temperaturas críticas, la elección del material de construcción para la Síntesis del CH₃OH está determinada por necesidades mecánicas más bien que por la corrosión.

La mezcla gaseosa es corrosiva únicamente en las condiciones encontradas en el cambiador de temperatura y en el convertidor, y los materiales usados en estos casos no están bien estandarizados. Se han usado satisfactoriamente para contacto con el gas los tubos de bronce, otras aleaciones de Cu y aceros inatacables, tales como el 18-8 y el 17 de Cr.

Para partes del convertidor que no están en contacto directo con la mezcla gaseosa caliente, se han usado aceros al Cr-Ni y al Cr-Va.

Las compresoras son de construcción estándar, de Fe vaciado y acero forjado, o acero vaciado según se requiera.

Como es notoriamente conocido, el H₂ penetra la mayoría de los aceros al carbón, ya a presiones de 1000 lb. por in² y ya a temperaturas de 270°C. Junto con este inconveniente, tenemos que el CO en presencia del Fe del acero, no sólo se transforma en CH₄, sino que también puede formar carbonilo de Fe, debilitando la resistencia de las paredes o envenenando el catalizador al depositar Fe sobre él; dando simultáneamente lugar a varias reacciones secundarias.

Veamos varios aceros inoxidable tomados de las tablas de la A.S.T.M.

	Min%Cr	Min%Ni	ELEMENTO ESTABILIZADOR
Acero inoxidable, Tipo 304	18	8	-----
Acero inoxidable, Tipo 316	17	10	Mo(2% Min)
Acero inoxidable, Tipo 321	17	9	Ti(5% ")
Acero inoxidable, Tipo 347	17	9.5	Cb(10% ")

Los cuatro tienen un módulo de elasticidad de -----
 29×10^6 . Los tres últimos tienen una tensión de ruptura de
 75,000 lb./in²; y el primero de 80 a 90,000 lb./in², a temperatura ambiente; para la temperatura de 300°C. daremos un margen de seguridad de 30%.

Grueso de los recipientes y tubos.

Para obtener el grueso de las paredes se usan las siguientes fórmulas:

$$P/S = 1 - R/R \quad (1) \quad \text{para cilindro delgado}$$

$$P/S = 1 - R^2/1 + R^2 \quad (2) \quad \text{fórmula de Lamé}$$

$$P/S = 1 - R^2/1.3 + 0.7 R^2 \quad (3) \quad \text{fórmula de Birnie}$$

$$P/S = 1 - R^2/2 \quad (4)$$

En toda esta serie de fórmulas:

S = tensión de trabajo permisible.

P = presión interna.

R = razón del diámetro interno al externo.

La que se recomienda para aceros al Ni-Cr está dada

por la fórmula (4), la cual por demás nos conviene ya que da un buen margen de seguridad.

El espacio velocidad que debemos escoger para el cálculo del equipo debe ser pequeño; pues como se vió en el Capítulo IV, aunque la conversión en ese caso sea alta, el producto obtenido es bajo. Tomaremos un valor de 10,000 (mínimo a que se trabaja en el procedimiento Brown).

Por las tablas de catalizadores del mismo Capítulo, deducimos que tenemos garantizada una conversión de 25%.

Como la compresora principal debe comprimir únicamente los gases que se transforman en CH_3OH y el N_2 correspondiente (que se elimina en la "sangría", junto con una pequeña porción de gas residual) pero no los gases remanentes que se juntan con los principales en la recirculación, elegiremos una compresora de poca capacidad. Utilizaremos una fabricada por la Ingersoll Rand Co., de las siguientes características:

Diámetro de los cilindros: 12.38 cm - 7.94 cm - 3.02 cm.

Carrera: 178 mm. R.P.M.: 350.

Desplazamiento del pistón: 82.8 m³/hr. (c.n.)

A la presión de México la capacidad será:

$$\frac{82.8 \times 583}{760} = 63.5 \text{ m}^3/\text{hr.}$$

Como necesitamos una compresora de 50 m³/hr., estamos dentro de la seguridad. El volumen del catalizador será pues de:

$$V = 50/10,000 \times 0.25 = 0.020 \text{ m}^3$$

El catalizador estará colocado en el interior de un

tubo de acero inoxidable de 8" st. de Dext, o sea 6" de Dint, - con un tubo central de 2" de Dext, con lo que tenemos:

$$\text{Longitud de tubo} = 20/0.785 (1.524^2 - 0.508^2) = 1.23 \text{ m.}$$

Como los diámetros del tubo exterior del converti-- do son: 22.84 cm. y 18.42 cm., respectivamente; para $P = 170$ - Atm. tenemos $S = 13900 \text{ lb./in}^2$.

La tensión de ruptura del material a 300°C . es de $90,000 - 27,000 = 63,000$. La tensión de trabajo usual se con sidera la cuarta parte, o sea $15,750 \text{ lb./in}^2$; bastante mayor -- que la que usamos.

CALCULO DEL CONVERTIDOR

El diseño del Convertidor está determinado siempre por condiciones prácticas de trabajo que deben cumplirse:

- 1.- La necesidad de eliminar el calor de reacción.
- 2.- Los gases deben llegar a la cámara catalítica a una -- temperatura conveniente.

El calor de reacción debe eliminarse porque de lo - contrario el catalizador podría sufrir una fusión incipiente y el equipo podría disminuir su resistencia con simultánea dismi-- nución de la conversión al aumentar la temperatura. Para eli-- minarlo se recurre a una disposición especial de la entrada de gases, que permite la utilización del calor de reacción para el calentamiento de los mismos hasta la temperatura de reacción.

El convertidor usado es muy semejante al utilizado en el Proceso Wilcox, y que contiene en su interior un cambia-- dor de temperatura que aprovecha el contenido de calor de los - gases que ya reaccionaron para calentar aun más los gases entran

tes, en casos en que la conversión sea pequeña y el calor de -- reacción no es suficiente para el precalentamiento de los mis-- mos.

Tiene además una entrada secundaria de gases que -- permite disminuir la temperatura de los gases provenientes del cambiador de temperatura en el caso de que llegasen demasiado - calientes a la cámara catalítica.

El calor excedente se elimina por la presencia del gas inerte (N_2), en la mezcla reaccionante; el cual se extrae - del Sistema Cíclico junto con H_2 y CO en determinada proporción en la forma de una "sangría de gas".

El N_2 se va acumulando en los gases de reacción --- (disminuyendo la presión parcial de los demás) y, por lo tanto, absorbiendo el calor de reacción en mayor proporción, a la vez que el calor de reacción va siendo menor, ya que se obtiene menos CH_3OH cada vez. De todo lo anterior se deduce que la mejor manera de trabajo será dejar acumular el N_2 hasta un límite tal que la producción de CH_3OH no sea muy baja; adicionar una - cantidad de gas fresco eliminando del sistema su equivalente en la forma de CH_3OH condensado y en el gas de sangría.

La cantidad de N_2 estará más o menos determinada -- por el rendimiento del proceso. De la tabla de rendimiento - a presión y temperatura variables que se encuentra en el Capítu lo IV vemos que para una presión de trabajo de 100 Atm., el ren dimiento será de 15.6%, correspondiente a un 41% de N_2 en la -- mezcla gaseosa que ya reaccionó. Las composiciones del gas - antes y después de la reacción son respectivamente:

N ₂	-----	38.3	-----	41.0
H ₂	-----	41.1	-----	37.0
CO	-----	20.6	-----	18.5
CH ₃ OH	-----	0.0	-----	3.5

El calor de reacción está dado por la ecuación:

$$\Delta H_T = \Delta H_{273} + \Delta aT + (\Delta b/2)T^2 + (\Delta c/3)T^3$$

$$\Delta H_{273} = - 17,545 \text{ cal; de donde:}$$

$$\Delta H_{573} = - 17,545 - 17.84(573) + 0.01359(573)^2$$

$$\Delta H_{573} = - 22,855 \text{ cal/Mol Gramo de CH}_3\text{OH}$$

Calor de reacción:

$$22,855 \times 3.5 = 80,000 \text{ cal}$$

El calor necesario para calentar el gas entrante correspondiente a las 100 moles de gas que ya reaccionaron es:

	Moles	C _{pm} a 300°C	C _{pm} Δt	nC _{pm} Δt
H ₂	44	7.02	2106	92,700
N ₂	41	7.40	2220	91,100
CO	22	7.40	2220	48,900
				<u>232,700 cal</u>

Como el gas entra al convertidor a una temperatura de 20°C, a la cual su contenido de calor es de 15600 cal, se requerirán 232,700 - 95,600 = 137,100 cal aparte del calor de reacción para calentar el gas entrante hasta la temperatura de reacción; calor que será cedido por los gases que ya reaccionaron al pasar calientes por el cambiador.

El calor de reacción se transmite en igual propor--

ción en ambos extremos de los cilindros que contienen al catalizador, ya que de lo contrario hubiera sobrecalentamientos locales. De acuerdo con esto, en el cambiador de temperatura tenemos:

Temperatura de entrada del lado frío 100°C .

Temperatura de salida del lado frío 273°C .

Temperatura de entrada del lado caliente ... 300°C .

La temperatura de salida del lado caliente se encuentra por un balance de calor:

$$\text{Calor transmitido: } Q_3 - Q_2 = 210,600 - 73,500 = 137,100$$

Temperatura de salida del lado caliente 123.5°C .

Los correspondientes contenidos de calor son:

$$Q_1 \text{ (a } 20^{\circ}\text{C)} = 15,600 \text{ cal} \quad Q_2 \text{ (a } 100^{\circ}\text{C)} = 73,500 \text{ cal}$$

$$Q_3 \text{ (a } 273^{\circ}\text{C)} = 210,000 \text{ cal} \quad Q_4 \text{ (a } 123.5^{\circ}\text{C)} = 95,600 \text{ cal}$$

CALCULO DEL CAMBIADOR DE TEMPERATURA

Como tenemos un volumen de 540 ft^3 , para un gasto de 460 lb./hr. , pondremos 10 tubos de $1/4''$, lo que da para el gas una velocidad de 0.5 ft./seg. y una masa velocidad de $15900 \text{ lb./hr.ft}^2$.

El coeficiente de transmisión dentro de los tubos se hará por una gráfica para flujo turbulento en el interior de tubos, ya que:

$$\text{Re} = DG/\eta = 0.364 \times 15,900/12 \times 0.0506 = 9500$$

Para este valor de Re tenemos por dicha gráfica:

$$(h/C_p G)(C_p \eta/k)^{2/3} = 0.0037$$

de donde se obtiene al resolverse:

$$h = 117 \text{ Btu/hr.ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F.}$$

En el exterior de los tubos donde va a fluir el gas de reacción, el coeficiente de transmisión se calculará por la fórmula:

$$(h_m / C_p G_m) (C_p \gamma_f / k)^{2/3} = 0.33 (D_o G_m / \gamma_f)^{-0.4}$$

En este caso encontramos un valor de $h_m = 64.2 \text{ Btu/hr.ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F.}$

Como la resistencia del metal es muy pequeña en comparación con la de los gases; además de que las fórmulas dan valores no muy exactos, esta resistencia se despreciará.

El coeficiente de conductibilidad total es igual a $41.2 \text{ Btu/hr.ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F.}$, o sea $201 \text{ Kcal/hr.mt}^2 \text{ } ^\circ\text{C.}$

Podemos calcular el área del cambiador puesto que tenemos $t_m = 25.25^\circ\text{C.}$ y el calor transmitido que es:

$$10,000 \times 0.020 \times 1000 \times 137.1/100 \times 22.4 = 12,250 \text{ Kcal/hr.}$$

$$A \quad 12,250/201 \times 25.25 = 2.42 \text{ mt}^2.$$

Nos resulta un cambiador de una longitud de 1.10 mt.

Se pondrá una longitud un poco mayor para tener un coeficiente de seguridad. Esto es tanto más conveniente ya que el cambiador y todo el convertidor trabaja en condiciones que pueden ser extremas.

CALCULO DEL CONDENSADOR

El calor que debemos eliminar en este caso se absorberá por el refrigerante en dos porciones: una como calor latente y la otra como calor sensible.

Primeramente debemos encontrar una temperatura de -

condensación adecuada para que la mayor parte del CH_3OH se condense. Por lo tanto, la temperatura elegida debe ser baja. - Veamos la presión de vapor del CH_3OH a diferentes temperaturas y el porcentaje de CH_3OH a la salida en los gases a 170 Atm. y en equilibrio con el CH_3OH condensado.

$^{\circ}\text{C}$.	-15.7	8.4	20.9	34.3	42.9
Atm	0.01315	0.068	0.1315	0.263	0.395
% CH_3OH	0.00747	0.0374	0.0748	0.1496	0.2245

Por lo que se deduce que es suficiente refrigerar - con agua. La temperatura de condensación la vamos a fijar a 25°C ., ya que usaremos agua que sale a 30°C . y entra a 20°C .

CALOR TRANSMITIDO.- Condiciones en la entrada:

Presión de vapor del CH_3OH a 123.5°C	5.96 Atm
Presión de vapor del gas inerte "	164.04 "

Condiciones en la salida:

Presión de vapor del CH_3OH a 25°C	0.1717 Atm
Presión de vapor del gas inerte a 25°C	169.8283 "

lb. mol de vapor de $\text{CH}_3\text{OH/hr}$:
en la entrada $24.66 \times 5.96/164.04 = 0.896$

lb. mol de vapor de $\text{CH}_3\text{OH/hr}$:
en la salida $24.66 \times 0.1717/169.828 = 0.0249$

lb. mol de CH_3OH condensado:
 $0.896 - 0.0249 = 0.871$

CALOR TRANSMITIDO AL CONDENSARSE EL CH_3OH :
 $0.871 \times 500 \times 0.252 \times 32 = 3505 \text{ Kcal/hr.}$

CALOR SENSIBLE A 123.5°C	95.60 Kcal
CALOR SENSIBLE A 25°C	19.39 "
	<hr/>
	76.21 "
CALOR TOTAL TRANSMITIDO	3581.21 Kcal
AGUA DE ENFRIAMIENTO NECESARIA:	

$$\frac{3581.21}{30 - 20} = 358.12 \text{ kgms. o sean } 790 \text{ lb./hr.}$$

COEFICIENTES DE TRANSMISION

El agua de enfriamiento que se usa puede estar más o menos sucia; utilizaremos un h_d correspondiente a una agua de pureza media o sea un $h_d = 1000$.

Tubo de metal.- Vamos a usar tubo de 0.75 in. #16 B.W.G. que es el más angosto que puede ser limpiado y para el cual tenemos:

$$L/Kw = 0.065/65 \times 12 = 1/12000$$

Felícula acuosa.- Ya que la cantidad de gas que se va a enfriar no es muy grande y por lo mismo el agua necesaria tampoco lo es, pondremos dos tubos a reserva de poder aumentar su número si fuera necesario. Tenemos:

$$w = 395 \text{ lb/hr tubo } \text{ y } w/D' = 395/0.62 = 637$$

Podemos utilizar la gráfica de la página 184 del "Heat Transmission" de Mc Adams, que es para flujo turbulento de agua en el interior de tubos. Según dicha gráfica, para un $w/D' = 637$; $hD'/12 = 45$, que da: $h = 277 \text{ Etu/hr.}^\circ\text{F.ft}^2$.

Para h_m , valor medio de h respecto a la altura del condensado, tomaremos un valor de $200 \text{ Etu/hr.}^\circ\text{F.ft}^2$.

Verificando operaciones, nos resulta un $U = 115$; t_0

maremos un valor un poco más bajo, v.gr.: $U = 100 \text{ Btu/hr.}^\circ\text{F.ft}^2$ que equivale a $488 \text{ Kcal/hr.}^\circ\text{C.m}^2$.

Podemos ahora calcular ya el área y la longitud de tubo.

$$A = 3581.21/488 \times 37.3 = 0.196 \text{ m}^2$$

$$L = 0.196/0.3048^2 \times 2 \times 0.1613 = 6.63 \text{ ft} = 2.2 \text{ mts.}$$

Esta última es también la longitud del condensador.

CALCULO DE LA COMPRESORA DE RECIRCULACION

El recorrido que hacen los gases es el siguiente:

- 1.- Compresora de recirculación.
- 2.- Convertidor.
- 3.- Condensador.
- 4.- Compresora de recirculacion nuevamente.

La pérdida de presión de los gases en su recorrido será:

1.- Como dentro del catalizador los gases tienen -- flujo turbulento, la fórmula que aplicamos es la siguiente:

$$P = 2.36 \times \gamma^{0.15} L_d^{0.85} V_o^{1.85} A_f/D_p^{1.15}$$

en donde:

L = altura de la capa de sólido = 4.03 ft

d = densidad del fluido = 4.90 lb/ft³.

γ = viscosidad = 0.000010 lb/ft.seg.

V_o = velocidad basada en la sección total del convertidor y que tiene por valor 0.15 ft./seg.

D_p = diámetro medio de las partículas, que vale 0.00612 ft

$A_f = 1$

P está dado en lb./ft² y tiene por valor 68.9.

2.- La caída de presión en la parte externa de los tubos del cambiador de temperatura se calcula por una fórmula empírica que es modificación de la fórmula de Fanning.

$$P = 4 f N_r V_{\text{máx}}^2 / 2g \quad \text{con} \quad f = 0.75 (D_o V_{\text{máx}} d / \gamma)^{-0.2}$$

N_r = número de hileras que atraviesa el gas = 3

$V_{\text{máx}}$ = velocidad máxima = 0.2 ft.

g = constante gravitacional = 32.2 ft/seg².

D_o = diámetro exterior de los tubos = 0.045 ft.

d = densidad = 4.87 lb/ft³

Substituyendo valores en las dos ecuaciones anteriores, se obtiene un valor de $P = 0.000938$ lb/ft².

3.- El cálculo de la pérdida de presión en el interior de los tubos del convertidor se hizo por medio de un nomograma basado en la fórmula de Fanning.

$$F = 4 f L V^2 / 2g D$$

En donde las literales tienen el mismo significado que en el caso anterior, salvo que ésta es otra función del número de Reynolds.

Con dicho nomograma se encontró un $(F/L) \times P = 64$; o sea $F/L = 0.376$ lb/in².ft. Como tenemos un largo de tubo de 3.61 ft, tendremos $P = 1.36$ lb./in².

4.- El cálculo de la pérdida de presión en el condensador se hará con el mismo nomograma que en el caso anterior; únicamente que como los gases no fluyen ahora dentro de tubos se usará el diámetro hidráulico equivalente (cuatro veces la --

sección libre entre el perímetro mojado) en vez del diámetro.

Usamos tubo de 3.5 in. de diámetro interior, con lo que tenemos:

Sección Libre:

Sección interna del tubo: $0.785 \times 3.5^2/144$ 0.0662 ft²

Sección de los tubos interiores:

$2 \times 0.785 \times 0.75^2/144$ 0.00614 "

0.06006 "

Perímetro mojado:

Perímetro del tubo exterior: $3.14 \times 3.5/12$ 0.89 ft

Perímetro de los tubos interiores: $2 \times 3.14 \times 0.75/12$ 0.392 ft

Con lo que tenemos: 1.282 ft

$$D_h = 4 \times 0.06/1.282 = 0.186 \text{ ft} = 22.30 \text{ in}$$

F/L inferior a 0.000001/170, o sea despreciable.

5.- El cálculo de la pérdida de presión en la tubería lo dividiremos en dos partes, una parte comprende desde el punto en que los gases provenientes de la compresora principal se reúnen con los recirculados, hasta el condensador, en donde parte del gas se condensa. La segunda parte comprende el resto del circuito.

Para la primera parte, $W = 460 \text{ lb./hr.}$ La temperatura media la tomaremos de 80°C. , y un tubo de 2 in.

En esta vez obtenemos: $(F/L)P = 0.01$, o sea un ----
 $P = 0.00085$, ya que tenemos 15 ft de tubería.

La segunda parte de la tubería lleva 186 lb/hr.; la temperatura media es de 25°C. El largo de la tubería es de -

36 ft.; las conexiones que tiene con sus respectivos largos de tubo son:

- 1 T cruzada a 90° 9 ft
- 3 codos a 90° 3.6 ft

Lo que da un total de 48.6 ft y un $(P/L)P = 0.002$, equivalente a $F = 0.00057 \text{ lb./in}^2$.

6.- A estas pérdidas de presión habría que agregar otras pequeñas, como las causadas por varias perforaciones pequeñas que se harán en la tubería para soldar tubos de muestreo, además de las pérdidas por presión por los ensanchamientos y reducciones que hay cuando los gases entran o salen de un aparato. Por ser estas pérdidas de muy poca cuantía en relación a la pérdida total de presión, no las tomaremos en cuenta por ser de segundo orden.

La pérdida total de presión es pues de 265 lb/ft^2 . El volumen de gas que llega a la compresora es de 150 m^3 , equivalentes a $5300 \text{ ft}^3/\text{hr}$. a la presión de México, o sean:

$$5300 \times 0.772 \times 298/170 \times 273 = 26.20 \text{ ft}^3/\text{hr. a } 170 \text{ Atm.}$$

El trabajo útil es pues de:

$$26.20 \times 265/550 \times 3600 = 3.5 \times 10^{-3} \text{ H.P.}$$

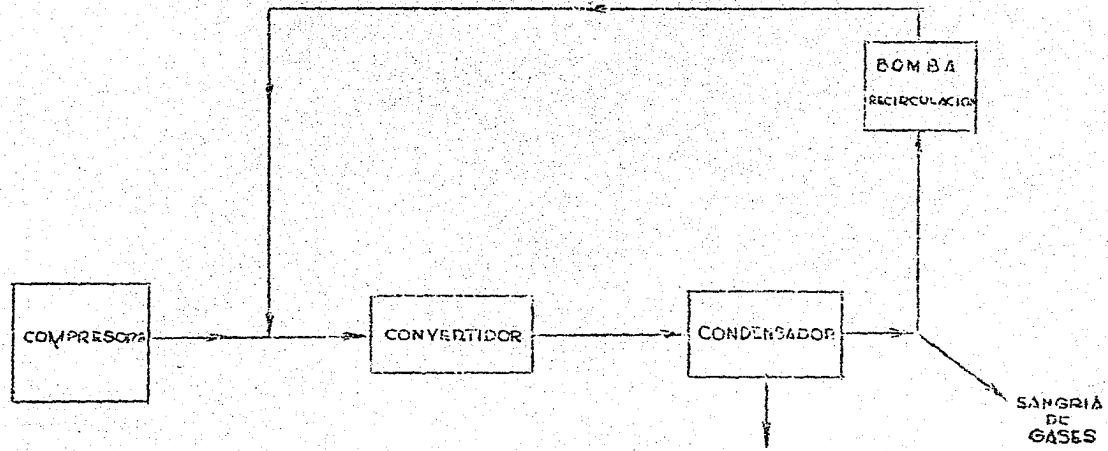
Por lo que se ve, el más pequeño motor que se fabrica nos servirá, aun en el caso de que la eficiencia fuera la más baja posible.

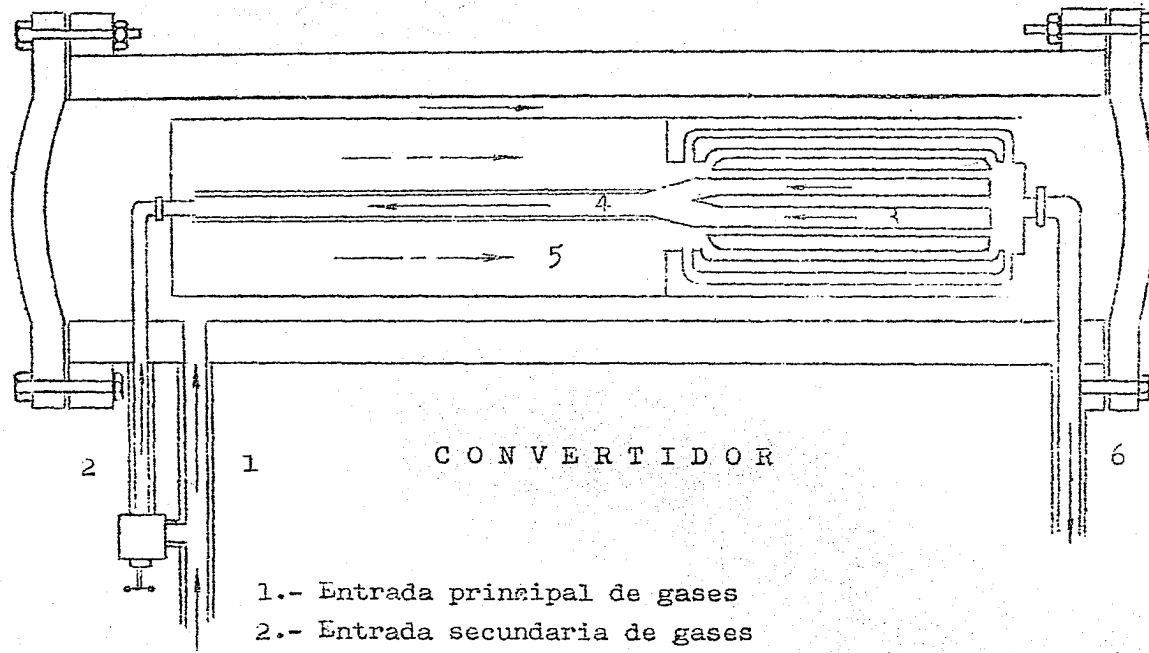
CAPITULO VIII

C O N C L U S I O N E S

- I.- De los datos estadísticos de las importaciones mexicanas de metanol y sus derivados se concluye que en un futuro cercano hará falta una fuente nacional de alcohol metílico; y que para el éxito de la empresa en mayor escala es necesaria la convivencia simultánea de una Industria de transformación del mismo.
- II.- Del estudio que se hizo sobre equipo y materias primas se concluye que sí es conveniente la implantación de la Industria, ya que ambos elementos son factibles de obtención en el medio de México.

DIAGRAMA DE FLUJO





CONVERTIDOR

- 1.- Entrada principal de gases
- 2.- Entrada secundaria de gases
- 3.- Cambiador de temperatura
- 4.- Tubo con resistencia eléctrica
- 5.- Catalizador
- 6.- Salida de gases

CAPITULO IX

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

- 1.- Industrial Chemistry N.Y. (1942). Riegel-Reinhold publishing Corporation.
- 2.- Dictionary of Applied Chemistry. Thorpe (1940). Longmans - Green & Co.
- 3.- The Chemistry of Petroleum derivatives. Carleton Ellis (1937) The Chemical Catalog Co. Inc.
- 4.- Use and applications of Chemical and related materials. Gregory C. Thomas. (1939) Reinhold Publishing Corp.
- 5.- The Catalytic Oxidation of Organic Compounds in the vapor phase.- L. F. Marek (1932). The Chemical Catalog Co. Inc.
- 6.- La Industria de la Destilación de Leña y sus derivados. Juan A. Yantorno. (1933). "El Ateneo", Buenos Aires.
- 7.- Industrial Solvents. Mellan. Reinhold Publishing Corp. 1939
- 8.- Unit processes in Organic Synthesis. Groggings (1938) . Mc Graw Hill Book Co.
- 9.- Manufactures gas.- Morris (1925) (Van Nostrand N. Y.)
- 10.- Mechanical Engineer's Handbook. Mark's. Pág. 589. - Mc Graw Hill Book Co.
- 11.- Machinery's Handbook. Erik Ober. Pág. 1463. Machinery Publishing Co. Ltd. 1943.
- 12.- Chemical Engineer's Handbook. Perry (1941) Mc Graw Hill Book Co. Inc.
- 13.- Calculations of Chemical Equilibrium at high pressures. Raymond H. Ewell. Ind. Eng. Chem. 32-147 (1940)
- 14.- ZnO , Cr_2O_3 . Catalizadores para la síntesis del CH_3OH . Ind. Eng. Chem. 27-134 -3 (1935)
- 15.- Chimie & Industrie 37-211 (1937).
- 16.- Chemie & Industrie 26-1064 (1932)
- 17.- U.S. Patent 2281228, R.L. Brown (Proceso Brown)

- 18.- U.S. Patent 2 061 470 Alfred T. Larson (Sobre catalizadores)
- 19.- U.S. Patent 2 279 153 William D. Wilcox (Proceso Wilcox).
- 20.- U.S. Patent 2 256 333 William D. Wilcox (sobre mezclas gaseosas)
- 21.- French Patent 1 695 130 Gustav Wietzel (Purificación de gases)
- 22.- British Patent 365 092 (Purificación de gases).
- 23.- U.S. Patent 2 104 883. Barnett F. Dodge (Prep. catalizadores).
- 24.- U.S. Patent 1 746 781. Wilbur A. Lazier (Prep. catalizadores).
- 25.- British Patent 316 113. Harold Greville (Prep. catalizadores).
- 26.- British Patent 290 399 (preparación de catalizadores).
- 27.- Trade Promotion Series:
World Chemical Developments Abroad 1934-1938-1939.
- 28.- Trade Information Bulletin:
Synthetic Organical Chemical, 1938.
- 29.- Electrochemistry Kreighton and Kohler.- John Wiley & Sons, Inc.