

ESCUELA NACIONAL DE INGENIEROS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA

PROYECTO SOBRE EL ESTABLECIMIENTO DE UNA PLANTA
PARA LA OBTENCION DE METANOL SINTETICO

TESIS PARA OPTAR EL TITULO
DE INGENIERO QUIMICO

HUGO E. DENEGRI CORNEJO

LIMA - PERU

1 9 5 2

**ALGUIEN HA DICHO QUE HA SIDO UN BIEN LA
IGNORANCIA PRIMITIVA Y SALVAJE DE NUESTRA
ESPECIE PORQUE HA DADO AL HOMBRE EL MERITO
DE SUPERARLA Y VENCERLA**

H.D.C.

METANOL SINTETICO

1.- INTRODUCCION

El alcohol Metílico o metanol sintético, obtenido por la hidrogenación catalítica, del monóxido de carbono(CO), hizo su aparición en los mercados americanos, el año de 1923, Su producción aumentó rápidamente, en forma extraordinaria, alcanzando el año de 1933 a un total de 9'000,000 de galones, con un valor igual a 1'680,000 de U.S. dólares (U.S. Bureau Census, Statistical Abstract of United States, 1939, p. 816). Luego en el año de 1940, la producción se elevó a 45'000,000 de galones, y en 1944 llegó a 71'000,000 de galones (Chem & Met. Eng., 48 No.2, 102, 1941 y Unit Processes por Groggins, Pág.491).

El Metanol tiene numerosas aplicaciones en la industria; por ejemplo se le utiliza en la fabricación de colorantes (anilinas) y en la obtención del formol; ~~que~~ se emplea como desnaturizante del alcohol etílico.

Con relación a su toxicidad, cabe mencionar aquí la opinión de Molinari, que en su Química Orgánica (3a. edición de 1912), dice en la pág.150: "Es más benéfico que el alcohol etílico para el organismo humano, porque produce una degeneración grasa del hígado y experimenta transformaciones bien diferentes del alcohol etílico"; y en efecto, pasa sólo en mínima cantidad en la orina, porque la mayor parte es

oxidada en el organismo.

Sin embargo, el alcohol metílico es venenoso; bastan 5 gramos para producir efectos graves a la vista, y en mayores cantidades causan la ceguera.

En la autopsia de los cadáveres es difícil la investigación directa del metílico, en cambio, se puede descubrir una cantidad anormal de ácido fórmico en la vejiga, en el estómago y en el cerebro.

Otro uso del metanol es el de utilizársele en la fabricación de acetato de metilo, de gran consumo como disolvente de la piroxilina, que se emplea en los barnices. Se le puede emplear también para la obtención del salicilato de metilo, que se utiliza en la manufactura de flúidos mata moscas, como neutralizante del olor a Kerosene, y en la fabricación de medicamentos contra dolores reumáticos.

Sus propiedades como solvente se emplean con el etilato de celulosa, los tintes, nitratos de celulosa, gomas, resinas y aceites.

Las propiedades físicas del metanol son:

Apariencia	Incoloro
Olor	Irritante (alcohol)
Peso molecular	32.04
Punto de ebullición	64.65°C
Punto de congelación	-97°C
Gravedad específica a 15/4°C	0.7957

Peso a 60°F.	6.63 lbs/galón
Límite explosivo: límite inferior	6% por volumen en aire
" " " superior	36.5%
Temperatura de ignición	878°F
Calor de combustión	5334 Cal/gm.
Calor específico a 0°C.	0.566 Cal/gm/°C
Calor específico a 20°C	0.600 Cal/gm/°C
Calor latente de vaporización	
a 64.7°C	262.8 Cal/gm.
Índice de refracción a 20°C	1.329
Tensión superficial a 20°C.	22.6 dinas/cm.
Coefficiente de expansión	0.00065 por °F
Viscosidad absoluta a 20°C	0.593 centipoises
Evaporación (n-butil acetato -1)	3.7
Presión de vapor(absolute)a	
100°F	4.5 lbs/cms.
Solubilidad en agua, alcohol	
y éter	absoluta

Los datos de Importación para el alcohol metílico, están indicados en el Anuario del Comercio Exterior de la República Peruana. En la partida No.652, de la página 71 (Anuario del año 1948) encontramos el siguiente cuadro.

	Unidad Litro	S/.	Aduana	Cantidad	S/.
E.E.U.E.	42	343	Callao	13	98
			Salaverry	1	17
			Talara	28	228
T O T A L	42	343		42	343

En donde se advierte que el precio promedio en el Callao es de S/. 7.50 por litro.

RESEÑA HISTORICA

La capacidad catalítica de la alúmina en la deshidratación de alcoholes correspondientes a las olefinas, fué estudiada por Ipatieff, quien asimismo señala a los óxidos de zinc, fierro y cromo, como catalizadores para la deshidrogenación.

Sus trabajos fueron continuados por Sabatier y colaboradores, quienes clasificaron a los óxidos en series, de acuerdo con su habilidad para catalizar la deshidratación y la hidrogenación. En el año de 1905, estos investigadores sugirieron que el alcohol metílico podía sintetizarse directamente, a partir del monóxido de carbono e hidrógeno.

En 1913, la Badische Anilin und Soda Fabrik, presentó una patente que envolvía los diferentes procesos para

la síntesis de los compuestos orgánicos, a partir del monóxido de carbono e hidrógeno. Esta patente mencionó a los óxidos de zinc y cromo, como constituyentes del catalizador utilizado en dicho proceso. Sin embargo fué el francés Patart, Inspector General del Bureau francés de explosivos, quien al año 1921, produjo por primera vez el metanol sintético, utilizando el monóxido de carbono y el hidrógeno.

Este proceso era semejante al proceso de Haber, utilizado en la fabricación de amoníaco sintético, empleando el hidrógeno y nitrógeno; familiarizado con este sistema, comprobó que a elevadas presiones, el equilibrio entre el hidrógeno, monóxido de carbono y el metanol, se desplazaba en dirección de este último, obteniéndose una gran reducción de volumen durante la reacción. Patart, estableció como agentes catalizadores, a todos los metales, sus óxidos y sales, conocidos para favorecer las hidrogenaciones o las oxidaciones.

Fijó también la temperatura aproximada de trabajo, colocándola entre los 300°C y 600°C y la presión entre las 150 y 200 atmósferas. Patart publicó su patente en 1922 y algún tiempo más tarde, operó en pequeñas plantas situadas en París.

En 1923 la Badische Anilin Und Soda Fabrik, presenta una nueva patente para producir metanol en escala comercial, y ese mismo año, el alcohol metílico sintético arribó

a los mercados norteamericanos.

Los resultados obtenidos por la Badische, estimularon en todos los centros industriales del mundo, la búsqueda de diferentes agentes catalizadores, lo que trajo como consecuencia, la instalación de una serie de plantas pilotos, donde se realizaban las investigaciones; cuya información permitiría mejorar la fabricación del metanol sintético.

Muy poca o casi ninguna información fué publicada sobre el método y los detalles técnicos que utilizaban las plantas de metanol. La presión se sabe que oscila entre 150 y 1000 atmósferas; la temperatura varía igualmente de 250°C a los 400°C.

Más adelante se publicaron libros que dieron varios detalles sobre la síntesis del metanol, entre los cuales se destacan autores norteamericanos como Groggins, Hilditch, T.P., y Hall, C.C. y publicaciones alemanas de la I. G. Farbenindustrie A.G. La producción del metanol a base del monóxido de carbono e hidrógeno, obtenidos del coque ha sido estudiada y discutida por Berthelot, Naudain, Osterreith y Dechamps y Audibert. Los procesos de la Badische, Patart y Audibert han sido analizados y comparados por Elworth y, asimismo, Kimpflin investigó las posibilidades económicas de los alcoholes sintéticos, tanto el etílico y metílico, como combustibles para la combustión interna de los motores. Otros detalles de la manufactura del metanol sintético, utilizados

por la Mining Company of Bethune, fueron publicados por Dann, en el *Moniteur produits chim.* 11, No.114, 1-5 (1928).

Ellis, Pier y Bosch, han descrito también la síntesis del metanol al igual que otras síntesis, realizadas a elevadas presiones, llevadas a cabo en las plantas de Louna de la I.G. Farbenindustrie A.G.

En el Proceso Claude, para la obtención del amoníaco sintético se obtiene como bi-producto: metanol, y Claude y Oshima estudiaron y publicaron sus investigaciones, desarrollando su propio método que fué explotado en el japon en 1936. Las plantas de la Du Pont para la síntesis del amoníaco y del metanol han sido descritas por Crane y Wardenburg; Woodruff dió igualmente a conocer los métodos empleados por la Commercial Solvents Corporation. La producción del metanol sintético y hielo seco, obtenidos como bi-productos en la manufactura del alcohol butil-acetónico, en la factoría Groz nenski, ha sido descrita por Shraitzer, en *Chm. Ind. (U.S.S. R.)*, 12, 345-9 (1935).

SITUACION DE LA PLANTA DE ALCOHOL METILICO SINTETICO

Consideramos que la ubicación más favorable para la proyectada planta de metanol sintético, es la bahía de Chimbote.

Allí el carbón, que es la materia prima principal, puede ser acumulada a muy bajo costo y el carbón antracita se transporta directamente de las minas de Ancos y Galgada.

Otra ventaja es la de un abastecimiento abundante de agua por el Río Santa, durante todo el año, que permitiría atender sobradamente las necesidades de la planta de Metanol. La calidad del agua es apropiada para todos los usos, inclusive para beber, con un tratamiento previo.

Por otra parte, el clima de Chimbote es magnífico, y casi no llueve por lo que el edificio puede ser de construcción ligera y el techo de los mismos no tendrá otro objeto que evitar que el sol caiga directamente sobre los trabajadores. Más adelante la fábrica será cercada con alambre.

La planta está colocada a 2 km. aproximadamente del pueblo de Chimbote, su nivel es el necesario para permitir el desagüe adecuado de todos sus departamentos.

MATERIA PRIMA

a) Carbón (Antracita)

Indiscutiblemente, el Perú es un país muy rico en toda clase de recursos naturales, que constituyen una base sólida para el desarrollo de cualquier tipo de industrias.

El carbón es uno de estos recursos, y sus reservas de acuerdo con los estudios realizados, son las mayores de Sud-América, indicando los cálculos un total de más de mil millones de toneladas. Estos yacimientos abarcan todas las clases y calidades de carbón.

Los carbones que hemos seleccionado para ser empleados en la fabricación del metanol sintético, son las antracitas del Dpto. de Anasash, en la región de Ancos y Uaigada, cuya calidad es superior y tiene la ventaja de ser fácilmente transportable a la planta situada en Chimbote.

Los carbones mencionados yacen en venas que oscilan desde lechos estrechos de difícil explotación de 0.5 metros, hasta lechos cuyos espesores alcanzan 2.5 metros.

Los yacimientos afloran en las vertientes occidentales de los Andes, entre los 1,200 y 2,000 metros sobre el nivel del mar, junto al río Santa y su afluente forzado por el río Chuquicara.

El análisis aproximado que se encuentra en las diversas clases de carbón tal como se extrae de las minas es el

siguiente:

	Antracitas	Semi-Antracitas
Materia volátil	3.5 a 7.0	8.0- 12.0
Humedad	1.0 a 3.5%	2.5 a 4.0 %
Carbón fijo	87.0 a 89.0	80.0 a 85.0
Cenizas	4.0 a 9.0	6.0 10.0

El análisis preliminar de la Antracita de Ancos y Galdada indica una gran aproximación con una meta - antracita según la clasificación por escala A.S.T.M., que señala el valor D 388-38, siendo la línea divisoria entre las antracitas y las meta-antracitas un 98% de carbono fijo seco y exento de sustancias minerales.

Las propiedades físicas de estos carbones son:

La resistencia de choque mecánico, comparable a las antracitas típicas de Pensylvania.

La resistencia a la abrasión y al choque térmico, indicó igualmente, una semejanza con las mejores antracitas de Pensylvania.

Sobre la base de sus propiedades físicas solamente, la antracita peruana es un combustible satisfactorio para la generación del gas de agua.

Con relación a las propiedades químicas tenemos:

Azufre

El contenido de azufre en el carbón de Ancos y Galgada es muy bajo. Sobre la base del secado al aire es de 0.94 %.

No hay peligro en suponer que, después de lavarlo, el carbón de galgada contendrá menos de 0.85%. El contenido del fósforo es excepcionalmente bajo, y sobre la base del secado al aire, el contenido fosfórico fué de 0.009 %.

Cenizas y punto de fluidez

El contenido de cenizas en la antracita es también bastante bajo, arrojando sobre la base de sequedad absoluta un 7.76%. Esta ceniza está exenta de cal, pero contiene un 3.54% de óxidos alcalinos calculados como K_2O . El componente refractario es en su mayor parte sílice. La temperatura de reblandecimiento de la ceniza es elevada.

La pérdida por desecación al aire es aproximadamente de 0.295 %.

ANALISIS PRELIMINAR, CONTENIDO DE AZUFRE Y POTENCIA CALORIFICA

	Como se recibio %	Deseca da al aire %	Sequedad absoluta %	Exenta de cenizas %	Sin mater. mineral o inorgánica
H ₂ O	3.39	3.10	---	--	----
Mater. Volátil	2.66	2.67	2.76	2.99	2.03
Carbón fijo	86.45	86.71	89.84	97.01	97.97
Cenizas	7.50	7.52	7.76	--	--
Azufre	0.937	0.94	0.97	1.05	--
B.T.U/L.B.	13.066	13,105	13,525	14.665	--

ANALISIS FINAL

	Desecada al aire %	Sequedad absoluta %	Sequedad absoluta exenta de ceniza %
Humedad	3.10	---	----
Carbón	85.38	88.10	95.51
Hidrógeno	1.53	1.58	1.72
Nitrógeno	0.61	0.63	0.68
Azufre	0.94	0.97	1.05
Oxígeno	0.92	0.96	1.04
Cenizas	7.52	7.76	---

Temperatura al comienzo de la deformación	2550°F
Temperatura del reblandecimiento de la ceniza	2740°F.
Temperatura en estado de fluidez	2760°F.
Composición química de la ceniza	

	<u>%</u>
SiO ₃	57.30
Al ₂ O ₃	31.91
Fe ₂ O ₃	6.16
CaO (sin precipitación en 6 horas)	
MgO	4.49
P ₂ O ₅	0.20
KNaO	<u>3.54</u>
	99.60
Fosfóro en el carbón desecado al aire.	
P	0.009
P ₂ O ₅	0.021

La temperatura mínima de combustión sostenida es aproximadamente de 497°C (927°F).

En consecuencia, la antracita peruana puede ser considerada de buena calidad, como combustible y para el funcionamiento de los generadores del gas de agua.

Su bajo contenido de azufre, su dureza y resistencia a la abrasión y a los choques ~~que~~ físicos y térmicos, la recomiendan ampliamente para ser utilizada en la fabricación

del alcohol metílico sintético.

b) EL AGUA

El abastecimiento de la planta de metanol sintético se llevará a cabo del río Santa. Se instalará una tubería desde un punto situado a una elevación determinada en el río, con el fin de distribuir el agua a la presión mas favorable y en las cantidades necesarias.

Habrá un sistema de colector principal de concreto, para el desagüe en la bahía de Chimbote.

El análisis del agua del río Santa por el Supreme Laboratory, Jersey City, New Jersey, es el siguiente:

En granos (0.05 granos) por galón Americano.

Lodo sedimentado 27.49.

EN LA MUESTRA FILTRADA

Acidez pH	5.80
Sulfato de Calcio	5.62
Carbonato de Calcio	0.172
Sulfato de Magnesia	3.760
Carbonato de Magnesia	0.014
Sulfato de Hierro	0.0052
Oxido de Hierro	0.0157
Sulfato de Sodio	1.61
Cloruros	1.075

Materias orgánicas 1.533

Se advierte en el análisis anterior que los contenidos de sulfatos de calcio y Magnesio son muy altos, de modo que antes de ser utilizada en los calderos, requiere un tratamiento previo para precipitar esas sales y un filtro para separar los precipitados y el lodo sedimentario.

PROCESO SEGUIDO PARA LA SINTESIS DEL METANOL
EN EL PRESENTE PROYECTO

Se ha determinado que en la manufactura y producción de alcoholes y otros compuesto orgánicos que contengan oxígeno, utilizando el sistema de la hidrogenación catalítica de los óxidos de carbón, resulta mucho más económico emplear mezclas gaseosas que contengan un alto porcentaje de gases i nertes, a la vez que se desarrolla un sistema de recirculación, en el cual se elimina continuamente parte de la mezcla gaseosa; eliminación que preferentemente debe realizarse antes que dicha mezcla ingrese a la cámara catalítica, y reemplazada por la mezcla de gases frescos en determinadas proporciones de tal manera que en el circuito cerrado se guarde siempre una composición constante de la mezcla gaseosa.

Este sistema permite trabajar en forma continua y regular, manteniendo condiciones exactas de trabajo sin que interese la presencia de grandes cantidades de gases inertes.

Conviene, por la presencia de esos gases, trabajar en pequeñas cantidades la mezcla gaseosa o emplear altas pre siones y temperaturas.

El rendimiento obtenido en este proceso es igual o a veces superior que el obtenido utilizando gases puros y a las condiciones normales de trabajo. El uso de mezclas gaseosas, ricas en gases inertes es ventajosa también porque éstas absorben el calor desarrollado por la reacción y por con

siguiente éste puede ser fácilmente extraído. Este proceso es también empleado cuando en la mezcla gaseosa existe una gran cantidad de uno de los reactivos o cuando en el proceso de la reacción se producen grandes cantidades de compuestos secundarios, en estos casos, ambos se comportan como gases inertes durante el proceso.

Como se puede apreciar, el método es muy económico y permite utilizar gases de bajo costo.

En lo que se refiere al presente proyecto, hemos utilizado los gases provenientes de un gasógeno de antracita.

El gas de agua obtenido tiene la siguiente composición:

CO	-	24%
CO ₂	-	7.5%
H ₂	-	16.5%
N ₂	-	50.2%
O ₂	-	0.6%
CH ₄	-	1.2%

Este gas mezclado con vapor de agua es llevado sobre los catalizadores de óxido de hierro, en donde a elevada temperatura, se produce la conversión del CO en CO₂, de tal manera que la mezcla gaseosa resultante contenga el monóxido de carbono y el hidrógeno, en la proporción de 1:2. Luego, el dióxido de carbono (CO₂) es absorbido por medio de agua a presión. Así obtenemos un gas que tiene la siguiente compo-

sición: 14.79 de monóxido de carbón; 29.4 de hidrógeno; 55.35 de Nitrógeno; y trazas de metano.

El gas es llevado a los catalizadores utilizados en la síntesis de metanol, en donde es sometido a una temperatura de 400° centígrados y a una presión de 1.000 atmósferas.

La mezcla gaseosa que sale del catalizador es enfriada, condensándose gran cantidad del metano, obtenido. Parte del gas residual es removido en forma continua del circuito cerrado, de tal manera, que la composición de los gases sea siempre en 24% de hidrógeno y 18% de monóxido de carbono.

DISPOSICIONES GENERALES DE LA PLANTA PARA ALCOHOL
METILICO SINTETICO

La fábrica estará situada al extremo noroeste de la Bahía de Chimbote, y al noroeste, a unos 2 kilómetros del pueblo de Chimbote. El nivel general es lo suficientemente elevado para permitir el desague adecuado de los diferentes departamentos de la planta.

La fábrica consta de las siguientes secciones o departamentos:

a) Departamento de depósito de la antracita y producción del gas de agua.

Allí se almacena la antracita lavada y clasificada, lista para ser utilizada en el gasógeno que va a producir el gas de agua necesario.

b) Departamento de enfriamiento y lavado del gas de agua, donde se enfría y elimina el polvo y demás impurezas mecánicas, que aparecen en la producción del gas de agua, para ser almacenado en el gasómetro.

c) Departamento de Conversión del monóxido de carbono.

Allí los gases lavados se mezclan con vapor y se llevan sobre catalizadores de fierro, para obtener la conversión del CO. Luego el gas convertido es enfriado y almacenado en un nuevo gasómetro.

d) Departamento de compresión, purificación y síntesis.

El gas es comprimido a 1000 atmósferas por compresoras de varias etapas. En la segunda etapa, y a una presión de 17 atmósferas se elimina el dióxido de carbono y las o trazas de metano, utilizando una torre de absorción. Purificado el gas, es llevado al sistema de síntesis, donde se obtiene el metanol que se condensa al enfriarse el gas que sale del catalizador. El metanol obtenido se mezcla con agua para obtener una mezcla equimolecular.

e) Departamento de destilación.

El metanol crudo es llevado a una columna de destilación en donde se concentra hasta un 97%. Luego se le almacena para ser llevado al mercado o para ser utilizado en la obtención de formol.

EDIFICIOS

Cabe mencionar aquí, que las dimensiones de la planta están determinadas para que en un futuro cercano, y previos reajustes en las disposiciones de instalación, pueda llevarse a cabo la producción de formaldehído sintético, utilizando el metanol producido.

El edificio de la planta será de construcción ligera, con techos y lumbreras anchas. Los techos, como ya indicados anteriormente, tienen por único objeto cuidar del sol

a los trabajadores.

La distribución de la energía eléctrica se hará por líneas aéreas y una sub-estación de fuerza tendrá a su cargo las transformaciones de voltaje necesarias.

El alumbrado será siempre, ya sea natural o artificial, uniforme e intenso en todas las partes de la fábrica, de tal manera que se eviten sombras intensas y contrastes violentos, y libre de deslumbramientos directos o reflejados.

Los tragaluces y las ventanas estarán provistos de dispositivos que impidan el deslumbramiento.

La fábrica contará con un sistema de iluminación de emergencia que funcionará automáticamente en cuanto se interrumpa el sistema general de iluminación.

DISPOSITIVOS CONTRA INCENDIOS

La planta estará abastecida del equipo suficiente contra incendios, y de las personas que puedan manejarlo correctamente; estarán presentes durante todos los períodos de trabajo.

Las mangueras colocadas en la boca de los grifos que comunican también con los tanques de agua y sus reservas permanentes estarán instaladas de manera que la proyección de agua pueda verificarse tanto del interior como del exterior.

Las mangueras serán de: 63 mm.(2 1/2") a 38 mm.

(1 1/2") con pitones de 25, 32, 10, y 13 milímetros. Las mangueras deberán probarse cada 3 meses y los aparatos portátiles contra incendios deberán ser inspeccionados una vez por semana.

La planta contará también con un sistema de alarma contra incendios, con una cantidad suficiente de señales claramente audibles a todas las personas que se encuentren en el edificio.

En general, el edificio y todas sus instalaciones serán inspeccionadas a intervalos regulares.

PRODUCCION DEL GAS DE AGUA Y SU PURIFICACION

La preparación del hidrógeno y monóxido de carbono, requeridos para la obtención del metanol sintético, ha sido descrita en diferentes artículos. El carbón puede ser destilado para producir la mezcla gaseosa más conveniente.

El Ingeniero Natta, patentó en 1935 un sistema para la gasificación de combustibles sólidos, utilizando gasógenos, en los cuales se desarrollaba una temperatura de 750°C y utilizando 2 volúmenes de vapor por 1 volumen de oxígeno.

El gasógeno celular ha sido descrito por Heller en el año de 1933 y el de Philipón y su instalación en la fábrica de Sainte-Etienne, fué también descrito por Batival en el año de 1937. El uso de las briquetas de coque natural para la producción de gas de agua en la fabricación de Metanol y amoníaco sintéticos, fué explicado por Takei, en el año de 1936.

Ciertos hidrocarburos, como el metano, pueden ser sometidos a la acción del arco voltaico, agregándoles compuestos que produzcan oxígeno, como el anhídrido carbónico o el vapor de agua.

También suele obtenerse la mezcla del monóxido de carbono e hidrógeno para la producción del metanol u otros compuestos orgánicos oxigenados por la combustión incompleta del metano, el cual se ha mezclado con una cantidad de oxígeno

no igual a la mitad de su volumen, y la mezcla se inyecta dentro de masas de Cokes, mantenidas a una temperatura de 1000°C .

Un tipo de mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno no se puede obtener, haciendo pasar sobre determinado catalizador, una mezcla de metano, dióxido de carbono y vapor de agua, a una temperatura que oscila entre los 600°C y $1,200^{\circ}\text{C}$. Este método fue descrito en 1927 por Edvard Ubbain.

E.H. Schulz, indicó en el año de 1928, que haciendo pasar mezclas gaseosas, conteniendo hidrocarburos, sobre catalizadores de fierro, cobalto, níquel, cromo, aluminio, manganeso, silicio, carbón, cobre, vanadio, tungsteno y compuestos o mezclas cristalinas de estos mismos elementos, junto con vapor de agua sobrecalentado y a una temperatura de 1000°C o más, producían mezclas gaseosas conteniendo un elevado porcentaje de hidrógeno.

La combustión parcial del metano en las mezclas con vapor de agua a elevadas temperatura (1.300°C), se lleva a cabo más completamente con la adición de vapor, y llevando la mezcla sobre catalizadores de níquel que se encuentran a 800°C , estableció, M. Chuffette, en el año de 1932, que se obtenían gases que podían ser ventajosamente empleados en la síntesis de metanol.

La I.G. Farbenindustrie, en el año de 1926, demostró, que el metano u otros hidrocarburos saturados podían ser convertidos en hidrocarburos no saturados, hidrógeno y óxidos

de carbono, en dos etapas, utilizando primero el oxígeno y el vapor de agua después, o ambos a la vez, con o sin catalizadores. Luego se realiza la combustión incompleta utilizando el arco voltaico como medio calorífico, después, los gases son mezclados con vapor de agua y llevados sobre catalizadores que contienen níquel y aluminio. Los gases residuales pueden ser saturados con vapor precalentado y sujetos nuevamente a una combustión parcial, para que mezclados con más vapor de agua sean pasados por catalizadores de níquel-magnésio, con el fin de obtener una mezcla impura de monóxido de carbono e hidrógeno, libre del dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, que pueden ser perfectamente utilizados en la producción del alcohol metílico.

Claude en el año 1926, describía la recuperación del hidrógeno, conteniendo monóxido de carbono, del gas de Coke de baja temperatura de fraccionamiento. En 1932, M. Minotte, patentó la recuperación del nitrógeno, hidrógeno y monóxido de carbono, de los gases residuales de la combustión del Coke.

En el año 1937, Saknin estableció que, la mezcla cruda de Hidrógeno y nitrógeno, obtenida para la síntesis del amoníaco y del metanol, también puede ser recuperada del gas de Coke, realizando una condensación a baja temperatura y altas presiones.

En el año de 1930, la Soc. des Mines de Dourges, pa

tentó un procedimiento en el cual los gases residuales de la manufactura del hidrógeno, por el proceso de fierro y vapor de agua, podían ser convertidos en una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno y nitrógeno, poniendo a los gases mencionados en contacto con coque, calentado desde el exterior, a una temperatura de 1.200°C.

Blondelle, en el año 1935, explicó que el hidrógeno puede ser obtenido por la reacción del vapor con el óxido de fierro y, combinado con el producto de la reducción del óxido de fierro por el gas de coque, siendo luego toda la mezcla sometida al procedimiento del Cracking.

En el año de 1931, Mathías Pier, y Gustav Wietzel, patentaron un proceso, en el cual utilizaban para la producción del metanol sintético, gases contenido altos porcentajes de gases inertes, por eja:

15.3% de monóxido de carbono; 30.6% de hidrógeno; 51% de nitrógeno.

El uso de gases que contienen altos porcentajes de gases inertes o un exceso de uno de los reactantes, y cuyo método de utilización consiste en purgar algo del gas antes de llevarlos al catalizador, ha sido patentado por la Badische Anilin und Soda Fabrik, en el año de 1925.

Por último, existe un procedimiento desarrollado por Veituron, en el año 1927, en el cual los gases de fósforo del alto horno, tratados con vapor, producen una mezcla de ga

sea utilizable en la síntesis del Alcohol Metílico.

En el presente proyecto los gases utilizados para la síntesis del metanol los obtenemos de un gasógeno de antracita, que suministra el gas en forma uniforme.

El gasógeno empleado consiste en un recipiente metálico de forma cilíndrica, revestido en ladrillo refractario, con un aparato en la parte superior para la alimentación del carbón sin admisión de aire. Una gruesa capa de carbón ocupa la parte media del gasógeno y otra de cenizas da parte inferior. Un tubo de inyección en el fondo admite el aire y vapor necesarios en forma intermitente.

Las cenizas caen al fondo, donde hay una parrilla vibratoria para facilitar su extracción. La mezcla gaseosa sale a elevada temperatura y con objeto de conseguir que salgan uniformemente todos los componentes, el gasógeno está dotado de un agitador oscilante, a la vez que toda la capa de combustible gira junto con todo el cuerpo de la máquina. Este gasógeno es el Wellman, utilizado en las fábricas de la Wellman, Seaver, Morgan Co.

La producción de Alcohol metílico en el presente proyecto es pequeña, alcanzando a 1050 lbs. de metanol al 97% por 24 horas de producción, o sea 47½ kilos de Metanol por día y la cantidad de combustible utilizado en el gasógeno es de 100 lbs. por hora (455 kilogramos/hora).

A continuación detallamos el cálculo completo del

gasógeno teniendo en cuenta el análisis de la antracita y el de los gases.

1a) PRODUCCION DEL GAS DE AGUA

El combustible utilizado es la antracita de Ancoas y Galgada, cuyo análisis es el siguiente:

Humedad	3.1%
Carbón	85.38%
Hidrogeno	1.53%
Nitrogeno	0.61%
Azufre	0.94%
Oxigeno	0.92%
Ceniza	7.52%
Poder calorifico	13.066 BTU/Lb

Este combustible es gasificado en un gasógeno con aire a 750°P y que tiene una humedad relativa de 90%.

La escoria sale a 3500°P, con un calor específico medio de 0.22, y conteniendo 2% de carbón. La escoria es el 9% del combustible cargado.

El análisis aproximado de los gases que se obtienen de un gasógeno de antracita es el siguiente:

Por la parte del fondo se introduce vapor de agua a 25.3 lb/in² manométricas.

CO	24%
CO ₂	7%
H ₂	16.5%

N ₂	50.2%
O ₂	0.6%
CH ₄	1.2%

Calculo completo del gaségeno

a) Peso del carbón Base 100 Lbs de carbón cargado.

Carbón en el combustible	100 x 0.8538	= 85.38 Lbs.	7.12 lb-mol
Carbón en la escoria	5 x 0.02	= <u>0.1</u> "	= <u>0.0082</u> "
Carbón gasificado		85.28	7.111 "

b) Carbón en los gases. Base 1 mol de gas

C en el CO ₂	0.075	Lb-Atmo
C en el CO	0.24	"
C en el CH ₄	0.012	"
Total	0.327	Lb-atmo

Agua en los gases húmedos a 1040°F y 740 mm de Hg. Base 1000 cuft de gases húmedos.

moles totales.....1000/359 x 492/1500 x 740/760....0.895 Lb-mol

moles de agua presente.

$$1000 \times 0.0005/19 = 0.0276 \text{ Lb-mol.}$$

moles de gas seco $0.895 - 0.0276 = 0.867 \text{ Lbmol}$
 Lb-mol de agua por lb-mol de gas seco $0.0276/0.876 = 0.032$

Moles de gas seco por 100 lbs de combustible cargado $7.11/0.327$

= 21.8 mls.

CO	21.8 x 0.24	5.25	x 28	147	Lbs.
CO ₂	21.8 x 0.075	1.63	x 44	72	
H ₂	21.8 x 0.165	3.6	x 2	7.2	
CH ₄	21.8 x 0.012	0.263	x 16	4.22	
N ₂	21.8 x 0.50	11	x 28	310	
O ₂	21.8 x 0.006	<u>0.31</u>	x 32	<u>4.2</u>	
total		21.874	Lb-mol	544.62	Lbs.

Peso de agua en los gases; $21.8 \times 0.032 = 0.699$ lb-mol \times
 $18.1 = 12.6$ lbs.

H_2 en el gas	11 lb-mol
H_2 en el carbón $0.61/28$	<u>0.0218</u>
H_2 del aire	10.97 lb-mol.

Aire alimentado $10.97/0.79 = 13.7$ lb-mol = 396 lbs.

Peso del agua en el aire a $75^\circ F$ y 90% de humedad relativa;

Humedad molar $\rightarrow 0.024$
 $13.7 \times 0.024 = 0.329$ lb-mol $\times 18 = 5.9$ lbs de agua

Peso del vapor introducido;

H_2 libre en el gas	3.6 lb-mol
H_2 en el CH_4 0.263×2	0.522 "
H_2 en el agua del gas	<u>0.699</u> "
Total que sale	4.821 lb-mol.

Entra

H_2 en el carbón $1.53/2$	^{0.0171} 0.765 lb-mol.
H_2 en el agua del carbón $3.1/18$	0.172 lb-mol.
H_2 en el agua del aire	<u>0.229</u> "
Total	1.265 lb-mol.

H_2 del vapor introducido;

$4.821 - 1.265 \rightarrow 3.55$ lb-mol $\times 18 = 64$ lbs de H_2O

Nota:
 Humedad en los gases = 0.0005 libras / pies.
 Calor específico de la escoria = 0.22.
 La escoria sale a $350^\circ F$, es el 5% del combustible cargado.

BALANCE TOTAL DE MATERIA

Entra		Sale	
Carbon	100 Lbs.	Escoria	5 lbs
Aire seco	396 "	Gases secos	544.62
Agua en el aire	5.9 Lbs	Agua en los gases	<u>12.6</u>
Vapor	<u>64.</u>		
Total	565.9 Libras	Total	562.22 lbs

La pequeña diferencia se debe a que se ha despreciado el azufre del carbón en los gases.

Volúmenes gaseosos; base 100 lbs de combustible cargado

Volúmen del aire húmedo; $13.7 + 0.329$ 14.029 Lb-mol

$14.029 \times 359 \times 535/492 \times 760/740$ 5.600 cu ft

Volúmen de los gases húmedos; $21.8 + 0.699$ 22.573 Lb-mol

$22.499 \times 359 \times 1500/492 \times 760/740$ 23.500 cu-ft

BALANCE DE CALOR

Temperatura de referencia $75^{\circ}F$.

Base 100 lbs de combustible cargado.

ENTRA

1a)	Potencia calorífica del carbón	100×13.066	1306600 BTU
2a)	Calor sensible del carbón		0 "
3a)	Calor del vapor		
	Presión	$25.3 + 14.7$	40 lbs/in ²
	Calor total con referencia a $32^{\circ}F$	1171	BTU/Lb
	referido a $75^{\circ}F$	$1171 - (75-32)$	1128 "
	Calor contenido en el vapor	1128×64	72500 "
4a)	Calor en el aire seco		0 "

5o) Calor total del vapor de agua en el aire;
punto de rocío 66°F.

Calor latente 18.00 BTU/lb-mol.
Calor específico 8.3 BTU/lb-mol.
Calor contenido 0.329 [8.3 (75-66) + 18.000
18 (75-66)]

6274.8 BTU

Total 1385374.8 "

SALE

Potencia calorífica de los gases;

CO.	5.85	x	67.620	1.8	645000	BTU
CH ₄	0.263	x	212.790	1.8	99600	"
H ₂	3.6	x	68.310	1.8	440000	"
total					<u>1184600</u>	BTU

Potencia calorífica del carbón en la escoria

0.0083 x 97.000 x 1.8

1450 BTUA

Entalpia de los gases

CO	1.63	x	10.3	x	(1040-75)	15800	"
CO ₂	5.25	x	7.1	x	965	35600	"
CH ₄	0.26	x	13	x	965	3180	"
H ₂	3.6	x	7	x	965	24900	"
O ₂	0.13	x	7.1	x	965	888	"
N ₂	11.	x	7.1	x	965	75100	"
Total					<u>156518</u>	BTU	

Entalpia en el vapor de agua;

presión parcial del agua en el gas

740 x 0.699 (0.699 + 21.8)...31 mm. de Hg.

punto de rocío..30°C = 86°F.

Calor latente de vaporización.

18.900 BTU/lb-mol.

Calor en el líquido	0.699 x 18 (86-75)	198	BTU
Calor de vaporización	0.699 x 18.900	13200	"
Sobresalentamiento	0.699 x 8.7(1040-86)	5750	"
		<u>19088</u>	BTU

Calor sensible en la escoria

0.22 x 5 (350-75)

300 "

Total

19.988 "

TOTAL QUE SALE

1360306 BTU

Calor perdido por radiación 1'385,374,8 - 1'360,306 25,0688

SUMARIO DEL BALANCE DE CALOR

Temperatura de referencia 75°F

Base 100 LB de combustible cargado.

Entra

1o) Potencia calorífica del carbón	1306600 BTU	94.3%
2o.) Calor sensible del carbon	0	0 %
3o) Calor sensible del aire	0	0 %
4o) Calor contenido en el vapor	72500	5.25%
5o) Calor contenido en el agua del aire	<u>6274,8</u>	<u>0.45%</u>
total	1385474,8 BTU	100. %

Salie

a) Entalpía en los gases	154,868 BTU	11.2 %
1o) Potencia calorífica de los gases	1184,600 "	85.5 %
2o) Potencia calorífica del carbón en la escoria	1,450 "	0.1 %
3o.) Calor contenido en el vapor de los gases	19,088 "	1.4 %
4o) Calor contenido en la escoria	300 "	0.0 %
5o) Calor perdido por radiación	<u>25,068,8</u>	<u>1.8 %</u>
Total	1'385,374.8 "	100.0 %

Carbon
100 Lb

Gases secos (21.8 mols)
544.62 Lbs

H₂O en el gas (0.699
mols) 12.6 Lbs

Aire seco (13.7 mols) 396 Lbs

Escoria 5 Lbs

Vapor de H₂O en el Aire (0.328 mols) 5.9 Lbs

Vapor (3.55 mols) 64 Lbs

Balance de Materia del
GASOGENO

Calor en el

H₂O del

Aire 0.45 %

5.25 %

↑
Calor en el
vapor

Carbón 94.3 %

Balace de Calor del
Gasógeno

Calor en la Escoria 0.1 %

Potencia calorífica
en la actuación
del Gasógeno 85.5 %

Entalpia en los
gases 11.2 %

Pérdidas por radiación
Calor total en el H₂O... 1.4 %
1.8 %
total... 100 %

Los gases que salen son conducidos a un Pre-calentador, para aprovechar el calor de los gases. El agua de enfriamiento entra a 75°F y sale, para dirigirse al caldero de la planta, a 180°F, mientras que los gases que han entrado a 1075°F, salen a 200°F para dirigirse a la torre de lavado.

Cálculo del pre-calentador de agua.

1) El volumen de los gases que salen del gasógeno es de 25,5000 pies cúbicos por hora.

2) Calor en los gases:

				<u>B.T.U/hora</u>
CO ₂	-	1.63 x (1.040 - 200)	x 10.12 =	14,000
CO	-	5.25 x (840)	x 7.1 =	81,250
CH ₂	-	0.26 x (840)	x 10.5 =	2,300
H ₂	-	3.6 x (840)	x 7 =	21,250
O ₂	-	0.13 x (840)	x 7.1 =	775
N ₂	-	11. x (840)	x 7.1 =	<u>65,500</u>
				135,075

3) La entalpía del agua contenida en los gases es la siguiente:

a) H ₂ O	=	0.699 (840) x 8.62 =	5,000	BTU
b) Calor de vaporización (balance de calor)	=		13,200	BTU
c) Calor en el líquido	=		<u>138</u>	BTU
			18,938	BTU/hora

4) El calor total será igual:

$$a: \begin{array}{r} 135,075 + \\ 18,338 \\ \hline 153,413 \text{ BTU/hora} \end{array}$$

Este calor debe ser extraído por el agua del precalentador, de tal manera que los gases al salir tengan la temperatura, anteriormente indicada, de 200°F.

Para determinar la cantidad de agua necesaria, aplicamos la fórmula: $Q = m C_p \Delta t$.

Q = Cantidad de calor en BTU

M = Lbs. de agua

$C_p = 1$.

Δt = Caída de temperatura

Reemplazando los valores en la ecuación tenemos:

$$153.413 = M \times 1 (180 - 75) \text{ despenando } M.$$

$$M = \frac{153.413}{105} = 1460 \text{ lbs. de agua por hora}$$

es decir, reduciendo el número de libras por hora a galones por minuto, resulta:

$$\frac{1460}{8.345 \times 60} = 2.92 \text{ G.P.M.}$$

Asumiremos 3 G.P.M. de agua a 75°F.

La moto bomba, necesaria para la circulación del agua de enfriamiento, será de tipo centrífuga, con un diámetro para la succión igual a 2 pulgadas y para la descarga de

1 1/2 pulgada. Con una potencia de 1/4 de HP.

El tipo de bomba utilizado puede ser proporcionado por la Goulds Pumps, Inc. de Nueva York.

Habrán dos unidades, una destinada como repuesto en caso necesario.

CALCULO DE LA LONGITUD DE LA TUBERIA EN EL PRE-CALENTADOR

La velocidad de los gases es igual a 425 pies por minuto y tienen un peso total de 9.3 lbs. por minuto.

La temperatura media logarítmica de los gases se obtiene de la fórmula:

$$t_m = \frac{t_1 - t_2}{2.3 \log. \frac{t_1}{t_2}}$$

$$t_1 = 1040^\circ - 1800^\circ$$

$$t_2 = 200^\circ - 75^\circ$$

Reemplazando valores:

$$t_m = \frac{860 - 125}{2.3 \log \frac{860}{125}} = \frac{735}{2.3 \times 0.838} = 383^\circ F$$

Para calcular las constantes de la mezcla gaseosa, tomamos como temperatura base, el promedio de las temperaturas de entrada y salida del gas.

Las constantes son:

- a) Viscosidad del gas (μ) centipoises
- b) Conductibilidad térmica (k)

c) Calor específico de los gases (C_p) en BTU por libra.

Con el fin de obtener una mayor aproximación en el valor de la constantes, hemos tomado el promedio del indicado para cada uno de los componentes de la mezcla gaseosa.

	μ	C_p	K
CO ₂	- 0.027	- 0.25	- 0.02406
CO	- 0.023	- 0.26	- 0.0239
CH ₄	- 0.025	- 0.65	- 0.4932
H ₂	- 0.017	- 3.6	- 0.2039
O ₂	- 0.04	- 0.23	- 0.2956
N ₂	- 0.035	- 0.26	- 0.02926
H ₂ O	- 0.024	- 0.51	- 0.0271
	0.211	5.76	0.39210
μ_m	= 0.032	$C_{pm} = 0.821$	$K_m = 0.056$

Las dimensiones de la tubería son las que corresponden a tuberías de acero standard de 1 1/4, escala No.40; y que tienen las siguientes características:

Diámetro interior = 1.380 pulgadas (Di)

Diámetro exterior = 1.660 pulgadas (De)

Espesor = 0.140 pulgadas (e)

Area interior = 0.01040 pies cuadrados

Diámetro medio = 1.520 pulgadas (Dm)

Coefficiente de película del gas

Aplicamos la fórmula:

$$h_1 = 0.0225 \frac{K}{D_1} \frac{(D_1 VP)^{0.8} (c u)^{0.3}}{v K}$$

Esta ecuación es conocida por el nombre de Dittus-Boelter; y en este caso como el flujo del calor marcha del gas al agua, es decir, se enfría el fluido el exponente del número de Prandtl será de 0.3.

En el mismo número de Reynolds, tenemos que: VP =

$$G = \frac{\text{Lbs.}}{\text{pie}^2 \times \text{hora}} \quad (1) \quad \text{ya que } v = \frac{\text{Pies}}{\text{hora}} \quad \text{y } P = \frac{\text{lbs.}}{\text{pie}^3}$$

Reemplazando los valores en la ecuación (1) resulta:

$$\frac{557.22}{0.01040} = 53.300 \frac{\text{lbs}}{\text{hora} \times \text{pie}^3}$$

ya que el peso de los gases húmedos es de 557.22 libras x hora

La viscosidad cuyo valor es de 0.032 centipaises la transformamos multiplicándola por 2.42 en unidades -hora: igual a 0.077.

Reemplazando ahora los valores en el número de Reynolds.

$$Re^{0.8} = \left(\frac{1.660 \times 53,300}{12 \times 0.077} \right)^{0.8}$$

$$Re^{0.8} = (95,500)^{0.8} = 9,350$$

En el número de Prandtl:

$$Pr^{0.3} = \frac{(GM)^{0.3}}{K} = \frac{0,821 \times 0,077}{0,056}$$

$$Pr^{0.3} = 1.02$$

Sustituyendo todos los valores de la ecuación de Dittus and Boelter, tenemos:

$$h = 0.0225 \times \frac{0.056 \times 12 \times 9350 \times 1.02}{1.66} = 86$$

El coeficiente de película del agua se puede asumir igual a 100 (h_2) y 1000 respectivamente, de tal manera que se pueda tomar un promedio del valor de los coeficientes totales de todo el pre-calentador.

La ecuación que da el valor del coeficiente total es:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h} \times \frac{D1L}{DmK} \times \frac{D1}{De h_2}}$$

L = e = espesor

K = conductividad térmica del acero

h1 = coeficiente de película del agua

Reemplazando valores:

$$h_2 = 100$$

$$U = \frac{1}{\frac{1}{86} \times \frac{1.380 \times 0.140}{1.520 \times 12026} \times \frac{1.380}{1.66 \times 100}} = 49$$

$$h_2 = 1000$$

$$U = \frac{1}{\frac{1}{86} \times \frac{1.380 \times 0.140}{1.520 \times 12 \times 26} \times \frac{1.380}{1.66 \times 1000}} = 78$$

$$U_m = \frac{127}{2} = 63.5 \text{ Coeficiente total}$$

A continuación empleamos la ecuación de la transmisión del calor.

$$Q = U A \Delta t_m$$

U = Coeficiente total

A = Area del calentamiento

Δt_m = Temperatura media logarítmica

Q = calor transmitido

Reemplazando valores:

$$153,413 = 63.5 \times A \times 383$$

Despejando A

$$A = \frac{153,413}{63.5 \times 383} = 6.3 \text{ pies cuadrados}$$

como esta tubería tiene entre sus características, 0.362 pies cuadrados por pie de longitud, resulta que el largo de la tubería será igual a:

$$\frac{6.3}{0.362} = 17.4 \text{ pies de longitud}$$

asumiendo una eficiencia del pre-calentador igual al 50%, tendremos una longitud de $\frac{17.4}{0.5} = 35$ pies de tubería.

Estos pre-calentadores pueden ser construídos por la Western Supply Co. Tulsa, de Oklahoma y la Downingtown Iron Works, de Nueva York, que son compañías especializadas en la construcción de intercambiadores de calor.

El volumen de los gases a través del pre-calentador es igual a:

$$V_2 = \frac{25,500}{760} \times \frac{740}{1040} \times \frac{620 \times 460}{460} = 17,800 \text{ pies}$$

cúbicos por hora; asumiendo que la temperatura media del pre-calentador sea de:

$$\frac{1040 + 200}{2} = 620^\circ\text{F}$$

y la velocidad de los gases será igual a 298 pies cúbicos por minuto.

Cálculo del ventilador.- Los gases que salen de l pre-calentador son tomados por un ventilador que los impulsa a la torre de lavado. Este ventilador, puede estar construído con materiales anticorrosivos; ejem. El Duriron, Durichlor o Durimet.

El volumen de los gases a la salida del calentador y cuya temperatura es de 200°F , y considerados a la presión atmosférica. Es igual A:

$$V = 25,500 \times \frac{740}{760} \times \frac{200 + 460}{1040 + 460} = 10,700 \text{ pies}^3/\text{hora}$$

lo que arroja: $\frac{10,700}{60} = 180 \text{ pies}^3 \text{ por minuto.}$

Asumiremos un ventilador que tenga una capacidad de 200 pies³ por minuto y que la succión sea igual a 3 lbs. por pulgada cuadrada.

La potencia del ventilador la calculamos aplicando la fórmula que aparece en la pág.567 del Manual de Hütte.

$$HP = \frac{Q \cdot h}{75 \cdot n}$$

Q = Metros cúbicos por segundo

h = Milímetros de la columna de mercurio

n = 0.4

Q = 200 pies cúbicos por minuto = 0.094 metros cúbicos por segundo

h = 3 lbs. por pulgada cuadrada = 155 milímetros de mercurio

$$HP = \frac{0.094 \times 155}{75 \times 0.4} = 0.485$$

Asumiremos 1/2 Hp.

El diámetro de la rueda de paletas (Impeller será de 9 1/2 pulgadas y el espesor de las hojas, igual a 2 3/4 pulgadas.

El peso total del ventilador incluyendo el motor es de 220 libras.

Existirán 2 unidades, una de ellas servirá de repuesto en caso de emergencia.

Estos ventiladores pueden ser adquiridos directamente de la Durco Corrosion Resisting Alloys & Equipment, en

Dayton 1, Ohio.

Torre de lavado

Los gases provenientes de la combustión en el gasógeno de antracita, suelen traer consigo impurezas como el azufre y ciertos compuestos volátiles que son venenos para alguno de los catalizadores utilizados en la síntesis del metanol. Los métodos empleados para la purificación de los gases han sido también innumerables.

Uno de los mejores sistemas ha sido patentado por la Badische Anilin und Soda Fabrik, en el año 1923, en el cual se elimina exhaustivamente cualquier compuesto orgánico que contenga azufre, y los compuestos volátiles de hierro, antes de ser llevados los gases a los catalizadores de metanol.

En 1930, Wm. Bannister explicó que, todo el azufre que puedan contener los gases destinados a la síntesis del alcohol metílico, puede ser eliminado, haciendo pasar la mezcla gaseosa, que contiene principalmente óxidos de carbono, cobre fierro a una temperatura de 400°C ó 850°C .

En 1928 la I.G. Farbenindustrie, y más tarde en el año de 1930, H. Pier, Mueller - Cunradi, Wietzel y Winkler, patentaron un sistema en el cual los compuestos volátiles de fierro y los compuestos de azufre, son removidos de los gases, antes que éstos ingresen al catalizador, haciéndolos pa

sar a través de carbón activado.

H. Dreyfus en el año 1932, indicó que el azufre podía ser eliminado de los gases que marchan hacia la síntesis, haciéndolos pasar sobre una o varias masas de óxido de zinc, con o sin óxido de cromo, y luego los gases pasarían a los catalizadores de metanol cuya composición incluiría cobre o manganeso o sus compuestos.

En el año de 1923, Wietsel y Winkler establecieron que el gas de agua, así como las mezclas de monóxido de carbono e hidrógeno usados en la obtención del metanol, son purificados, al someterlos a un tratamiento con vapor en presencia de catalizadores, destinados a producir hidrógeno y dióxido de carbono, del monóxido de carbono y el vapor de agua. Durante el tratamiento, los compuestos orgánicos de azufre son transformados en sulfuro de hidrógeno que luego es eliminado con el dióxido de carbono.

La Sociedad des Mines Dourges, patentó en 1930, un procedimiento, en el que los gases conteniendo dióxido de carbono, hidrógeno y nitrógeno que provenían de los gases residuales de la manufactura del hidrógeno por el procedimiento de fierre y vapor, eran desulfurizados, llevándolos, sobre catalizadores de óxido cúprico reducido, y cubierto con una solución alcalina, o haciéndolos pasar sobre lechos de óxido ferroso.

Según K. Gordon y la Imperial Chemical Industries

(1935), los gases que circulan en el proceso pueden ser purificados, haciéndolos pasar en contra corriente con un líquido absorbente, el cual elimina solamente determinadas cantidades del constituyente indeseable.

Por último, la I.G. Farbenindustrie patentó en 1929, un proceso en el que los hidrocarburos de alto punto de ebullición, los fenoles, o una mezcla de ambos a una presión de 10 atmósferas o más y a una temperatura en que la concentración del sulfuro de hidrógeno aumente en menos de 0.3% por volumen del gas, puede ser usado para eliminar los compuestos volátiles de azufre, de los gases que van a ser utilizados en la síntesis del alcohol metílico.

En el presente proyecto, como los gases son del carbón de antracita peruana, cuya pureza es conocida, a través de los análisis a que ha sido sometida, sólo se requiere una torre de lavado, que utiliza agua como elemento purificador, y que tiene por objeto eliminar el polvo, hollín o alquitrán y las trizas de azufre que alcanzan aproximadamente a 3.68 libras, y bajo la forma de anhídrido sulfuroso (0.0574 moles).

La torre de lavado estará empaquetada con Rashing Rings.

Altura de la Torre, igual a 10 pies.

Diámetro igual a 5 pies

La eficiencia puede asumirse igual al 99 %.

La velocidad del gas a través de la torre, es de 0.15 pies por segundo, y la caída de presión puede asumirse igual a 0.009 lbs. por pulgada cuadrada.

La torre de lavado estará equipada con su respectiva moto bomba para el suministro del agua necesaria, la que se puede apreciar en 5.5 galones por minuto.

El diámetro de succión de la bomba será de 1 1/2 pulgadas, y la descarga de 1 pulgada.

Tipo centrífuga y con una potencia de 1/4 Hp.

Se considerarán 2 torres de lavado, una de ellas como repuesto en caso de emergencia.

Recipiente para el gas de agua. - Una vez lavado el gas de agua, éste pasa a un recipiente de acero que se mantiene a una temperatura de 75°F y a una presión de 2 libras por pulgada cuadrada.

Las dimensiones del recipiente serán de: 5 mts. de altura y 8 7/8 metros de diámetro.

CONVERSION DEL GAS DE AGUA

La conversión del gas de agua se lleva a cabo, con el fin de obtener la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, en las proporciones de 2 a 1 respectivamente que son las ideales.

La Reacción se realiza entre el monóxido de carbono y el vapor de agua.

El gas es extraído del recipiente en que se encuentra a 75° y 2 libras de presión. El volumen del gas es de:

$$v = 22,573 \times 359 \frac{535}{492} \times \frac{14.7}{16.7} = 7,500 \text{ pies } 3$$

siendo impulsado por una bomba rotativa, al saturador donde se mezcla con vapor de agua, para continuar a la cámara catalítica, donde se realizará la conversión.

Con el fin de superar las pérdidas por fricción, del gas a través de las tuberías y la masa catalítica, etc., la bomba rotativa descargará los gases a una presión de 5 libras por pulgada cuadrada, y tomará el gas a la presión de 2 libras por pulgada cuadrada.

La densidad de la mezcla gaseosa al salir del recipiente es de:

$$D = \frac{557.22}{7,500} = 0.074 \text{ libras por pie cúbico}$$

$$557.22 = \text{lbs. de gas minuto/hora}$$

La pérdida de carga, incluyendo los intercambiadores y el catalizador, se puede asumir en 55 pulgadas de agua.

Con los datos anteriores calculamos la potencia de la bomba rotatoria (1 atmósfera = 407,2 pulgadas de agua).

$$1) \frac{55 \times 62.43}{12 \times 0.072} = 3,950 \text{ pies}$$

$$2) \frac{407.2 - 55}{12} \times \frac{62.43}{0.074} = 24,600 \text{ pies}$$

La diferencia total de carga será $3,950 + 24,600 = 28,650$ pies.

$$\text{HP} = \frac{125 \times 0.0725 \times 28,650}{33,000 \times 0.7} = 11.2$$

Con la eficiencia de la bomba rotativa igual a un 70% podemos asumir que su potencia sea de 12 HP. El motor que accionará la bomba será eléctrico.

Habrán 2 unidades, una de repuesto.

Los gases húmedos que entran a la cámara catalítica son en total 22,973 moles, deben ser mezclados con vapor de agua, para obtener la proporción ideal entre el hidrógeno y el monóxido de carbono.

La composición química de la mezcla gaseosa, sobre una base seca de 100 moles es la siguiente:

CO	-	24	%
CO ₂	-	7.5	"
H ₂	-	16.5	"
N ₂	-	50.2	"
O ₂	-	0.6	"
CH ₄	-	1.2	"

La cantidad necesaria de vapor para lograr la mezcla estequiométrica es de 36 moles de vapor de agua por 100 moles de gas que marcha hacia el catalizador.

Con el fin de facilitar los cálculos tomaremos como base 100 moles de gas seco más los 36 moles de vapor re-

queridos.

Llamando x a los moles de monóxido de carbono en e quilibrio.

Resulta que en el equilibrio tenemos:

$$\text{CO}_2 = 7.5 + x$$

$$\text{CO} = 24. - x$$

$$\text{H}_2 = 16.5 + x$$

$$\text{N}_2 = 50.2$$

$$\text{O}_2 = 0.6$$

$$\text{CH}_4 = 1.2$$

$$\text{H}_2\text{O} = \underline{36 - x}$$

Total 136. moles

La ecuación de la reacción es:



Los gases entran a la cámara catalítica que se encuentran a una temperatura de 1340°F (1000°K).

La constante de equilibrio para la reacción, es según el diagrama de la pág. 450 del industrial Chemical Calculations de Hougen y Watson, igual a:

$$\log_{10} K_p' = 0.15$$

por otra parte sabemos que:

$$K_p = \frac{1}{K_p'} = \frac{\text{MCO}_2 \text{MH}_2}{\text{MCO} \text{MH}_2\text{O}}$$

$$\begin{aligned} \text{luego si } \log K_p'' &= -0.15 \\ &= -0.15 + 10 - 10 \\ &= -9.85 - 10 \\ &= \bar{1}.85 \\ \log k_p'' &= \bar{1}.85 \\ K_p'' &= 0.71 \end{aligned}$$

$$y K_p = \frac{1}{0.71} = 1.41 = \frac{M_{CO_2} M_{H_2}}{M_{CO} M_{H_2O}}$$

reemplazando los valores en esta última ecuación.

$$1.41 = \frac{(7.5 + x)(16.5 + x)}{24 - x(36 - x)}$$

efectuando operaciones:

$$1.41 = \frac{124 + 7.5x + 16.5x + x^2}{865 - 24x - 36x + x^2}$$

$$1.41 = \frac{x^2 + 24x + 124}{x^2 - 60x + 865}$$

$$1.41x^2 - 84.5x + 1220 = x^2 + 24x + 124$$

$$0.41x^2 - 108.5x + 1096 = 0$$

$$x = \frac{108.5 \pm \sqrt{11845 - 1800}}{0.82}$$

$$x = \frac{108.5 \pm \sqrt{10045}}{0.82}$$

$$x = \frac{108.5 \pm 99.87}{0.82} = 10.5$$

o sea 10.5 moles de monóxido de carbono en el equilibrio por 136 moles de gas húmedo.

El porcentaje de la conversión es igual a:

$$100 \times \frac{10.5}{24} = 43.7 \%$$

El análisis de los gases que salen del convertidor será:

CO ₂	- 7.5	+ 10.5	= 18	moles
CO	- 24	- 10.5	= 13.5	"
H ₂	- 16.5	+ 10.5	= 27	"
H ₂ O	- 36	- 10.5	= 25.5	"
N ₂	- 50.2		= 50.2	"
O ₂	- 0.6		= 0.6	"
CH ₄	- 1.2		= <u>1.2</u>	"
Total			136.0	moles

Ahora bien, por cada 100 moles de gas seco que entran al convertidor se transforman 10.5 moles de monóxido de carbono, pero como en la planta piloto que presentamos en el proyecto sólo pasan 21.874 moles de gas seco por hora, resulta que los moles en equilibrio de CO serán:

$$\frac{10.5 \times 21.874}{100} = 2.3 \text{ moles}$$

Por otra parte la cantidad de vapor de agua requerido para dicho volumen de gases sólo será:

$$\frac{22.574 \times 36}{136} = 6.03 \text{ moles}$$

estos moles van a sumarse a los que trae consigo el gas que son 0.699 moles haciendo un total de 6.729 moles de vapor de agua.

Luego los gases reales que salen del convertidor son:

H ₂	3.6 +	2.3 =	5.9	moles
CO ₂	1.63 +	2.3 =	3.93	"
CO	5.25 -	2.3 =	2.95	"
CH ₄	0.263	=	0.263	"
N ₂	11	=	11	"
O ₂	0.131		0.131	"
H ₂ O	6.729 -	2.3 =	<u>4.429</u>	"
Totales				28.603 moles

El análisis de los gases sobre una base de 100 moles de gas sería:

CO	-	10.3	%
H ₂	-	20.6	"
CO ₂	-	13.7	"
CH ₄	-	0.91	"
N ₂	-	38.4	"
H ₂ O		<u>15.44</u>	"
			100.00

Los gases al salir del convertidor pasan a través de un intercambiador de calor, en contracorriente con los gases que ingresan al convertidor, y se dirigen a la Torre de enfriamiento ingresando en ella a una temperatura de 600°F y con una presión de 1.15 lbs. por pulgada cuadrada aproximadamente.

El volumen de los gases a esas condiciones es

igual a:

$$359 \times 28.603 \frac{1160}{492} \times \frac{14.7}{15.85} =$$

$\approx 25,000$ pies cúbicos por hora

o sea 25,000 \approx 415 pies cúbicos por minuto

Torre de enfriamiento

La torre de enfriamiento, tendrá una capacidad de 1000pies cúbicos por minuto, ya que se puede aumentar el volumen de los gases con algún exceso de vapor de agua, necesarios para la conversión.

El consumo de agua se asume: 4.8 galones por minuto.

Las dimensiones aproximadas de la Torre de enfriamiento son:

Diámetro 2 pies

Altura 10 pies.

La potencia del motor de la bomba para el agua de enfriamiento será de 1/4 HP.

Los gases salen de la torre de enfriamiento, a una temperatura de 100°F y 1.5 libras de presión por pulgada cuadrada. El agua de los gases debido a la caída de temperatura se condensa y es eliminada de la torre de enfriamiento en forma intermitente.

El volumen de los gases que salen es igual a

$$V = 359 \times 24.174 \frac{560}{492} \times \frac{14.7}{15.5} = 9,400 \text{ p}^3 \text{ por hora.}$$

$$\text{o sea } \frac{9,400}{60} = 156 \text{ pies cúbicos por minuto}$$

Estos gases pasan a un recipiente metálico donde son almacenados, a una presión de 1,5 libras por pulgada cuadrada, para ser llevadas más adelante, al sistema de compresoras.

El recipiente debe tener como capacidad mínima unas 10,000 pies cúbicos por hora o sea, $10,000 \times 0,02832 = 283.2 \text{ m}^3$.

Aumentando una altura de 5 metros tendremos para el recipiente un diámetro de 8,5 metros.

COMPRESION Y PURIFICACION DE LOS GASES

Los gases de contacto son tomados del recipiente metálico por la compresora de 6 etapas. Después de la 3a. etapa los gases son enviados a la torre de lavado con el fin de eliminar el CO_2 y el resto del CH_4 . La torre de lavado funciona a 17 atmósferas de presión y 95°F (35°C).

Las características de la torre de lavado son las siguientes:

Díámetro 3 1/2 pies

Altura 5 pies

Está construida con planchas de acero, la empaquetadura de la torre será de anillos Rasching de 1 pulgada de diámetro. Los gases que pasan por la torre de lavado tendrán una velocidad de:

$$399 \times 24.174 \frac{555}{492} \times \frac{14.7}{264.7} = 550 \text{ pies cúbicos por}$$

hora.

El agua necesaria para el lavado es de 50 galones por minuto, lo que requiere una bomba tipo centrífuga de 1 1/2 HP aproximadamente, con un diámetro para la succión igual a 1 1/2 pulgadas; y para la descarga 1 pulgada.

Número de Unidades : 2

Los gases que salen de la torre de lavado, pasan a un pequeño tanque separador, donde se elimina toda el agua que hubieran arrastrado durante la operación del lavado.

Los gases que salen del lavado tienen la siguiente composición:

CO	2.95	14.7 %
N ₂	5.9	29.4 %
N ₂	11	55.35 %
O ₂	$\frac{0.131}{19.981}$	$\frac{0.65}{100.00}$

La compresora maneja 24.174 moles por hora de gases, hasta la 3a. etapa. Los gases se comprimen desde 16.2 libras por pulgada cuadrada, hasta una presión de 1000 atmósfera o sea 14.700 libras por pulgada cuadrada.

Para alcanzar la última presión indicada, empleare mos 2 compresoras: la primera de 6 etapas y elevará la presión hasta 5.145 libras por pulgada cuadrada; la segunda será de 5 etapas y someterá a los gases a la presión de 14.700 libras por pulgada cuadrada, que es la presión a la cual se lleva a cabo la operación de síntesis del metanol.

Los gases ingresan a la compresora de 6 etapas a 16 libras por pulgada cuadrada y a 100°F. ocupando un volumen de:

$$V = 24.174 \times 359 \frac{14.7}{16.2} \times \frac{560}{492} = 8,850 \text{ pies}^3/\text{hora.}$$

o 148 pies cúbicos por minuto.

Para calcular la potencia de la compresora aplicamos la fórmula:

$$HP = \frac{n k P V 144}{(K - 1) 33 000}$$

$$\left[\frac{\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{K-1}{n k}}}{1} \right]$$

$$N = 6$$

$$K = 1.4$$

$$P_2 = 5.145 + 14.7$$

$$V = 148$$

$$P_1 = 16.2$$

reemplazando valores:

$$HP = \frac{6 \times 1.4 \times 16.2 \times 148 \times 144}{(1.4-1) \times 33 000}$$

$$\left[\frac{\left(\frac{5.159}{16.2}\right)^{\frac{0.4}{0.4 \times 1.4}}}{1} \right]$$

$$HP = 70$$

Assumiendo una eficiencia del 70 % el motor de la compresora deberá tener 100 HP.

La Compresora de 5 etapas maneja 19.981 moles de mezcla gaseosa y los gases ingresan a ella a una presión de 5.145 libras por pulgada cuadrada y a 100°P de temperatura.

El volumen de la mezcla gaseosa es:

$$V = 19.981 \times 359 \frac{14.7}{5.159} \times \frac{560}{492} =$$

= 23.2 pies cúbicos por hora, o sea 0.385 pies cúbico por minuto.

Aplicando la misma fórmula:

$$HP = \frac{5 \times 1.4 \times 0.385 \times 5.159 \times 144}{(1.4-1) \times 33 000}$$

$$\left[\frac{\left(\frac{14.700}{5.159}\right)^{\frac{0.4}{5 \times 1.4}}}{1} \right]$$

HP = 14, asumiendo una eficiencia del 70%

Además de las 2 compresoras existe otra compresora recirculadora de una sola etapa, que tiene por objeto levantar la presión de los gases que viene del separador, donde se han condensado los moles de alcohol métilico proveniente de la síntesis. En esta compresora recirculadora se purgan los gases en la proporción de 12,650 partes de gas extraído por 15,000 partes de gas fresco que viene de las compresoras. En esta forma se mezcla el gas residual con el gas nuevo manteniéndose un ciclo cerrado y de tal manera que la proporción entre el monóxido de carbono y el hidrógeno se mantega como mínimo en 12 % para el CO y 24 para el H₂.

Asumiendo que la caída de presión en el sistema de síntesis sea de 6 atmósfera, se puede considerar una potencia de 2 HP para la compresora recirculadora.

Estas compresoras pueden ser adquiridas en la NORWALK COMPANY, INC. SOUTH NORWALK, CONNECTICUT.

CALCULO DE LA CANTIDAD DE AGUA NECESARIA PARA EL ENFRIAMIENTO DE LOS GASES DURANTE EL PROCESO DE COMPRESION.--

La compresora de 6 etapas está provista de intercambiadores de calor, situados entre etapa y etapa. Como medio refrigerante empleamos agua que es impulsada por una bomba centrífuga.

Se considera que la compresión es adiabática y por

consiguiente la elevación de la temperatura del gas entre 2 etapas estará dada por la fórmula.

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{K-1}{K}}$$

$$K = 1.4$$

T_2 y T_1 = Temperaturas absolutas

P_2 y P_1 = Presiones absolutas en libras por pulgada cuadrada.

La razón de la compresión es igual a:

$$R = \sqrt[n]{\frac{P_f}{P_A}}$$

P_f = presión final en atmósferas.

P_A = presión de entrada a la 1a. etapa (atmósfera).

n = Número de etapas

$$R = \sqrt[6]{\frac{350}{1.1}} = 2.62$$

Reemplazando este valor en la fórmula anterior tenemos:

$$\frac{T_2}{560} = 2.62^{\frac{1.4-1}{1.4}}$$

$$T_2 = 730^\circ \text{ y}$$

$730 - 460 = 270^\circ\text{F}$ que es la elevación de temperatura que sufre el gas en cada etapa de la compresión.

En la primera etapa tendré por consiguiente al salir el gas una temperatura de 270°F , pero, como debe ingre-

ser a la segunda etapa a 100°F de temperatura, deberá producirse una caída de temperatura igual a 170°F, lo cual se obtiene utilizando en el intercambiador, de calor, agua a 70°F, y que debe salir a 90°F. aproximadamente.

Al entrar los gases a la segunda etapa, como la composición gaseosa no varía y las condiciones térmicas deben ser las mismas, la cantidad de calor producido por la compresión en la 2a. etapa es el mismo que el de la primera.

En la tercera etapa los gases son llevados a la torre de lavado para eliminar el dióxido de carbono y parte del CH₄, siendo el calor producido por la compresión, sustraído por el agua de lavado de la misma torre.

CALCULO DEL CALOR PRODUCIDO POR LA COMPRESION DEL GAS

CO ₂	3.93	x	9.4	(270-100	=	6300	B.T.U./hora
CO	2.95	x	7.	x	170	=	3510
H ₂	5.9	x	7	x	170	=	7040
CH ₄	0.263	x	9	x	170	=	400
N ₂	11	x	7	x	170	=	13100
O ₂	0.131	x	7	170	=	156	
						<u>30.506</u>	B.T.U./Hora.

Este es el calor que debe ser absorbido por el agua de refrigeración. Las libras de agua necesarias estarán indicadas por la ecuación:

$$Q = E_p = A_t.$$

$$T = 90-70$$

M = Libras

$E_p = E$

Q = 30.506 B.T.U.

$$M = \frac{30.506}{20} = 1520 \text{ libras per hora}$$

o sea: 3.5 G.P.M.

6 183 G.P.H.

Que es la cantidad de agua que se debe suministrar a la 1a. etapa, lo mismo que a la 2a. y 3a.

Al pasar el gas de la 3a. etapa a la torre de lavado, de donde saldrán a 90°F, el gas ha cambiado de composición, por lo que al salir de la 4a. etapa el calor generado por la compresión será distinto.

Cálculo del calor producido por los gases al salir de la 4a. etapa.

$$\text{CO } 2.95 \times 7 (27-90) = 3750 \text{ B.T.U.}$$

$$\text{H}_2 \text{ 5.9 } \times 7 \times 180 = 7500$$

$$\text{H}_2 \text{ 11 } \times 7 \times 180 = 13.900$$

$$\text{O}_2 \text{ 0.131 } \times 7 \times 180 = \underline{165}$$

25.315 B.T.U

Este es el calor que debe ser eliminado por el agua de los intercambiadores situados después de la 4a. etapa hasta la 6a. a fin de obtener el gas a 100°F.

La cantidad de agua necesaria para cada una de estas etapas será:

$$M = \frac{25.315}{20} = 1260 \text{ lbs. por hora}$$

o sea: 2.7 G P M.

El consumo total de agua para la refrigeración en la compresora de 6 etapas.

1	intercambiador	1520
2	"	1520
3	"	1260
4	"	1260
5	"	<u>1260</u>
		6820 libras de agua por hora.

o sea:

$$\frac{6820}{8.334 \times 60} = 13.6 \text{ G P M}$$

En los que se refiere a la compresora de 5 etapas también está provista de sus respectivas intercambiadores de calor, y se asume, También que la compresión es adiabática.

La razón de la compresión es:

$$R = \sqrt[5]{\frac{1000}{350}} = 1.22$$

y la temperatura en cada etapa después de la compresión estará indicada por la ecuación:

$$\frac{T_2}{550} = 1.22 \frac{0.4}{1.4}$$

T_2 - 590 ó sea: 130°F de temperatura;

Como el gas debe ingresar a la próxima etapa a una temperatura de 100°F, se debe producir en el intercambiador de calor una caída de temperatura igual a 30°F, la cual se logra utilizando agua que entra y sale a las mismas condiciones que a la compresora de 6 etapas.

CALOR GENERADO

$$\begin{array}{r r r r r r} \text{CO} & 2.95 & \times & 7 & (130-100) & = & 620 & \text{B.T.U.} \\ \text{H}_2 & 5.9 & \times & 7 & \times & 30 & = & 1240 \\ \text{N}_2 & 11 & \times & 7 & \times & 30 & = & 2300 \\ \text{O}_2 & 0.131 & \times & 7 & \times & 30 & = & \underline{28} \\ & & & & & & & 4188 \text{ B.T.U./hora.} \end{array}$$

y las libras de agua necesaria serán:

$$M = \frac{4188}{20} = 208 \text{ libras de agua.}$$

Como la composición del gas no varía en ninguna de las etapas posteriores, la cantidad de agua en los distintos intercambiadores será la misma L.

Luego la cantidad de agua será: 208 x 5 = 1040 libras de agua. $\frac{1.040}{0.334 \times 60} = 2.08 \text{ G P M.}$

Para la compresora recirculadora tenemos que el gas entra también a 100°F, y la elevación de temperatura estará dada por la ecuación:

$$T_2 = 560 \left(\frac{1000}{940} \right)^{0.285}$$

$T_2 = 560$ (100°F sería la elevación de la temperatura debida a la compresión, como se advierte es casi despreciable el aumento de temperatura.

En general podemos asumir que el agua necesaria para todo el sistema de compresión, asumiendo un pequeño factor de seguridad, es de 20 G P M.

Para lo cual se utilizará; una bomba centrífuga de $1/2$ HP.

Número de unidades: 2

Las compresoras vienen provistas de sus intercambiadores, bombas, y motores correspondientes.

En esta forma los gases quedan listos para ingresar al sistema de Síntesis.

S I N T E S I S

Determinación de la Constante de equilibrio en la síntesis del Metanol.

En la revista *Trans. Electrochem Soc.* del año 1937, A.T. Larson, indicó que el equilibrio del Metanol había sido calculado con bastante aproximación, antes que la atención de los científicos se fijara en la síntesis del metanol a partir del monóxido de carbono y el hidrógeno y considerara este conocimiento, de la constante de equilibrio, como el responsable del éxito del proceso de la síntesis del alcohol metílico.

Los mejores trabajos que se realizaron sobre el particular, fueron los de Christiansen, en el año 1917, pero sólo en 1926 fueron publicados en la revista *Chem. Soc* y más tarde en la misma revista en 1930. Sin embargo cabe señalar que el *Bull. Soc. Chim.* en un artículo de C. Matignon, indicó que el metanol sintético se encontraba hacía 2 años en los mercados, antes que apareciera ninguna publicación relacionada con la constante de equilibrio del metanol.

Los datos publicados antes de 1932, sobre el equilibrio del metanol fueron recopilados muy bien por Park y Huffman.

Con el fin de calcular la constante de equilibrio a distintas temperaturas y presiones, es necesario desarrollar la ecuación general de la energía libre para la reacción:



Se utilizaron diferentes métodos para determinar la constante de integración en la ecuación de la energía libre. El de Christiansen en 1926 y la de Lacy y sus colaboradores en 1930, cuyo método fué publicado por la Am. Chem Soc. Ambos sistemas midieron el equilibrio de las siguientes reacciones:



Calculándose luego la constante de equilibrio para la reacción del metanol.

Numerosos investigadores han medido la constante de equilibrio del metanol, directamente a diversas temperaturas y presiones.

La aplicación de la tercera ley termodinámica utilizando los valores térmicos disponibles, ha sido descrita por varios autores y muchos han obtenido dicha constante por medio de la aproximación de NERNST.

Generalmente la constante de equilibrio fué determinada por el primero de los dos métodos, siendo relacionado con la producción obtenida en la práctica, pero, por muchos

años los valores obtenidos por la tercera ley termodinámica fueron de 14 á 50 veces superiores a los valores experimentales.

En el año 1926, Kelley, publicó en el Ind.Eng.Chem, por primera vez, la ecuación de la energía libre para la reacción del metanol. Utilizando la entropía del metanol líquido a 298.10°K , obtenida por Parks en 1925.

Smith y Francis, obtuvieron la ecuación de la energía libre, utilizando también la entropía de Parks, publicando sus trabajos en el Ind. Eng. Chem el año 1925. Más tarde Kelley publicó en el Am. Chem Soc. del año 1929, el valor para la entropía del metanol líquido, basada en mediciones del calor específico a 16°K , obteniendo un valor de 30.3 ± 0.2 unidades de entropía (E.U.) por cada mol a 298.1°K . Este valor resulta considerablemente menor que el obtenido por Parks y determinado por mediciones realizadas a 90°K . Utilizando Kelley este valor para la entropía del metanol, estableció una nueva ecuación de la energía libre para la formación del metanol a partir del monóxido de carbono y del hidrógeno.

Las constantes de equilibrio calculadas por esta ecuación fueron comparadas, con las constantes basadas en la síntesis del metanol a elevadas presiones, por Lewis y Frolich; Audibert y Raineau; Brown y Galoway; Morgan, Taylor y Hedley; y por Fieldner y Brown, en distintos estudios realizados en el año 1928.

Así como una constante determinada a la presión atmosférica, por Smith y Branting en el año 1929, pero en ningún caso fué la constante de equilibrio derivada de la síntesis del Metanol.

Todas las constantes de equilibrio basadas en la tercera ley termodinámica han sido determinadas utilizando como calor de combustión del metanol líquido, el valor de 170.980 calorías, determinando por Richards y Davis en 1920.

En una publicación realizada por Dodge en 1920, en la revista Ind. Eng. Chem; discutió este valor y señaló el obtenido por J. THOMSEN'S, para la combustión del metanol gaseoso a 18°C, el cual, corregido por el calor de vaporización dió un valor de 173.030 calorías para el calor de combustión del metanol líquido a 18°C. Roth y Smith obtuvieron un valor de 173.300 calorías. Utilizando el valor determinado por Roth, para el calor de combustión del metanol líquido, y los otros valores calóricos usados por Kelley, Smith y Hirst, se obtuvo una ecuación para la energía libre, que permitió obtener una constante de equilibrio más de acuerdo con los experimentos mencionados anteriormente.

Rossini's, publicó en el Research. Natl. Bur. Standards, el año 1931 los valores obtenidos por él para el calor de combustión del metanol y monóxido de carbono, los que fueron utilizados por Parks y Huffman, para establecer la siguiente ecuación de la energía libre:



$$\Delta F^\circ = 17.660 + 17,5 \ln T - 0,0136T^2 - 52.29$$

En el año 1934, Newton y Dodge, publicaron en el Am.Chem.Soc. nuevas determinaciones de carácter experimental para la constante de equilibrio, corrigiendo todas las publicadas anteriormente, empleando la regla de las fugacidades parciales; siendo publicadas por Lewis y Randall en su libro titulado: "Thermodynamics". Newton y Dodge desarrollaron cuatro ecuaciones diferentes para la energía libre, encontrando una serie de combinaciones con diversos valores calóricos, lo grande establecer por último la ecuación siguiente:

$$\log_{10} K_{p/g} = \frac{3.724}{T} - 9,1293 \log_{10} T + 0.00308T + 13.412$$

Kassel, en el año 1936 publicó en el Chem Phys. un estudio en el cual calculaba las entropías para el metanol gaseoso, utilizando la oscilación torsional y la libre rotación de las bandas del monóxido de carbono en el espectroscopio. Para la oscilación torsional se obtuvo un valor de la entropía igual a 56,74 E.U. y para la rotación libre fué de 58,38 E.U. Estos valores pueden ser comparados con los obtenidos por Kelley, que son de 56,63 E.U.

Las entropías del metanol determinadas por las mediciones a bajas temperaturas, llevadas a cabo por Kelley, a sí como las determinadas por Kassel y Thompson en el espectroscopio están sustancialmente de acuerdo, pero, las deter-

minaciones experimentales de la constante de equilibrio para la reacción del metanol, varían mucho entre ellas. Esta variación no es una sorpresa ya que las reacciones se lleva a cabo utilizando una variedad de catalizadores, con los que a parecen una serie de reacciones secundarias características para cada uno de éstos. En el análisis de los gases que salen del catalizador se advierte que por cada volumen de monóxido de carbono que desaparece no desaparecen los dos volúmenes de hidrógeno. La formación de agua, y aceites líquidos se advierte con frecuencia en dichos análisis, así como, se ha observado que para catalizadores de óxido de Zinc y cromo se presentan una serie de reacciones diferentes y en gran escala.

En el presente proyecto y con el fin de facilitar cualquier investigación que se desee realizar sobre la constante de equilibrio, hemos construido un diagrama en el que están relacionados la temperatura, la energía libre de formación y el logaritmo de la constante K.

En la construcción del mencionado diagrama se ha utilizado las ecuaciones de la energía libre de formación de Parks y Huffman, que aparecen en la pág. 445 del Industrial Chemical. Calculations de Hougen y Watson, y cuyas unidades están en calorías por gmo-mol.

Para el producto

$$\Delta F^{\circ} \text{ CH}_3\text{OH (g)} = - 44.760 + 15.34T \ln T - 12 \times 10^{-3} T^2 - 64.2T$$

Para los Reactantes



Restando ambas ecuaciones obtendremos la ecuación de la energía libre de formación para el metanol.

$$\Delta F^{\circ} = 18.160 + 17,5T \ln T - 14,15 \times 10^{-3} T^2 - 0,2 \times 10^{-6} T^3 - 56T$$

Reemplazando en esta ecuación diferentes valores de temperatura y aplicando la ecuación de la energía libre de formación en función de la temperatura y de la constante de equilibrio, hemos desarrollado el diagrama adjunto.

Valores obtenidos

T°C	°K	ΔF	log.K
0-	273	-7.200	+5,8
100-	373	-2.200	+1,8
200-	473	+3.169	-1,46
300-	573	+8.652	-3,3
400-	673	+14.549	-4,75
500-	773	+19.877	-5,92

La fórmula aplicada para calcular el log K es:

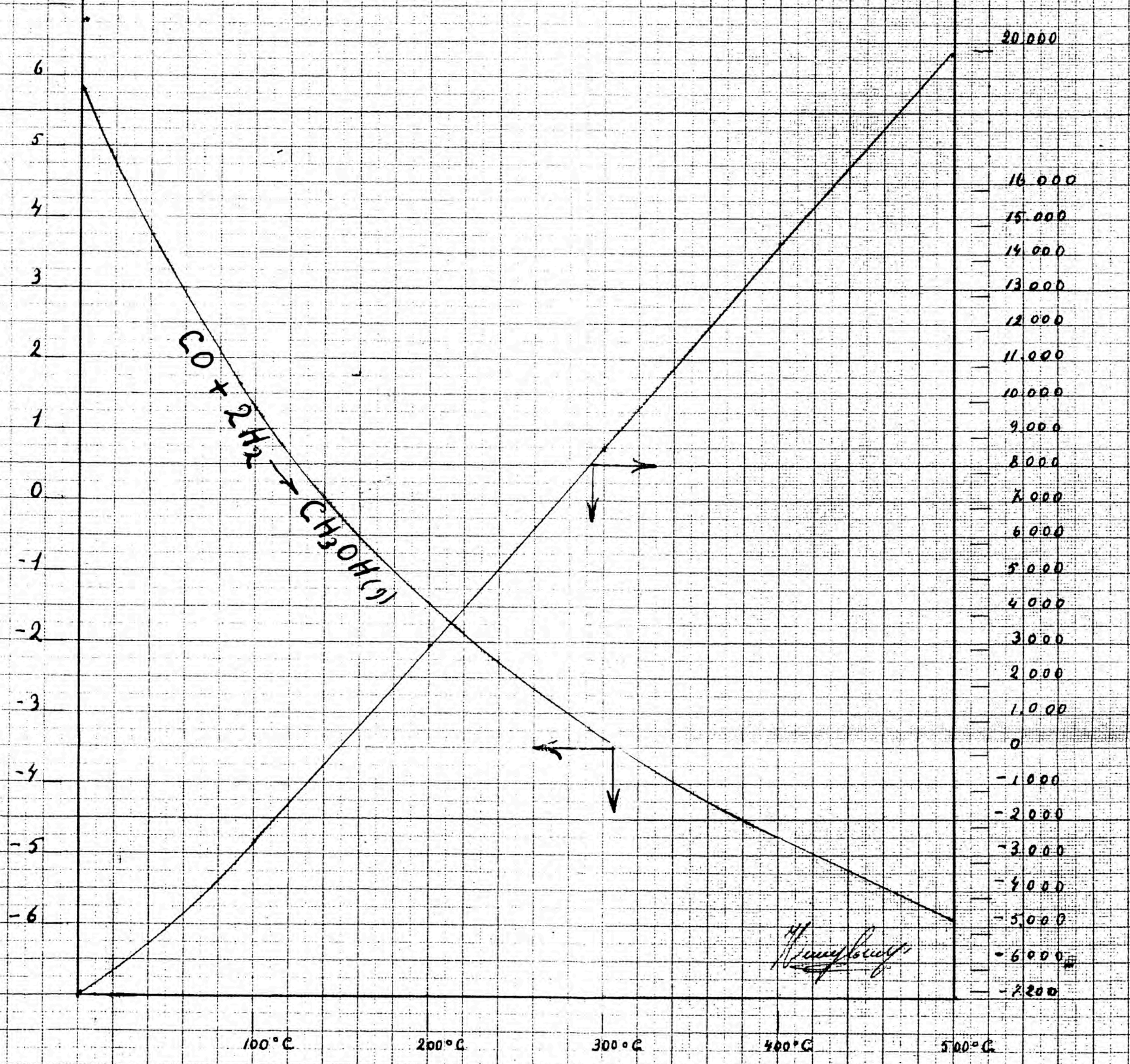
$$- \Delta F = RT \ln K$$

$$R = 1,987 \text{ calorías/}^{\circ}\text{K-mol.}$$

$$\log.K = \frac{-\Delta F.}{RT2.3}$$

log K

ΔF_{T}° cal



H. H. Campbell

La temperatura a la cual se lleva a cabo la síntesis del metanol es de 400°C y de acuerdo con el diagrama construido, le corresponde al log.K un valor igual a $-4,75$, siendo por consiguiente el valor de la constante de equilibrio a esas condiciones igual a $K = 0.178 \times 10^{-4}$.

ALGUNAS PATENTES PARA EL PROCESO DE LA SINTESIS DEL METANOL UTILIZANDO EL HIDROGENO

La síntesis del metanol, utilizando el hidrógeno y el dióxido de carbono, fué desarrollada por Edmonds, quien en 1932, patentó su procedimiento, registrándolo bajo el número 1,875.714. En dicho procedimiento se emplea un exceso de hidrógeno.

El proceso más generalizado es el que utiliza gases que contengan hidrógeno y monóxido de carbono, y que se encuentra cubierto por varias patentes, entre las cuales cabe destacar la de la Badische Anilin und. Soda Fabrik (293,787-1913), la de Patart (229-714-5-1923), la de la I.G. Farbenindustrie (495,129-1938), la del proceso de Claude (306,512-1928) y la de la Commercial Solvents Corporation proces (286,288-1924).

En 1935, Blondelle bajo la patente número 2,017,757, desarrolló un proceso, en el cual parte del hidrógeno necesario era obtenido por la acción del vapor sobre el óxido de

fierro reducido y, el monóxido de carbono requerido provenía de la acción de los gases del coque sobre el óxido de fierro lográndose así una mezcla de gases a 1,200°C y purificados del azufre por la acción de los catalizadores de cobre activado, por tierras raras.

Humphrey, patentó en 1927, un proceso para convertir el carbón en metanol (282,573-1927), siguiendo las siguientes etapas. El carbón es secado en una atmósfera oxidante luego carbonizado a baja temperatura, el semi-coke formado se utiliza para la producción del gas de agua, el cual, se hace pasar sobre fierro u otros materiales, para obtener parafinas. Los gases residuales son llevados a los catalizadores correspondientes para producir metanol.

APARATOS PARA LA SINTESIS DEL METANOL

La síntesis del metanol a partir del hidrógeno y monóxido de carbono, necesita de un equipo especial, capaz de resistir elevadas presiones y temperaturas. Los problemas de intercambio de calor son particularmente dedicados ya que la reacción es exotérmica. En consecuencia se han presentado varias patentes que se ocupan de estos equipos destinados a facilitar la operación de síntesis.

En la revista Soc. Chem. Ind. del año 1926, Maxted ha descrito una serie de detalles acerca de las juntas, en paquetaduras externas, calentadores y termopares de plomo, pa

ra esta clase de equipos.

En 1934, N. Tengia, escribió un magnífico libro titulado: "The Design and construction of hig Pressure Chemical Plant. Igualmente, Newitt en 1940 publicó su obra "The design of Hig Pressure Plant and Properties of Fluids at Hig Pressure.

Se han patentado una serie de sistemas para el intercambio de calor entre los gases reaccionados y los reaccionantes para mantenerlas a la temperatura requerida. Convertidores y métodos para reparar los catalizadores, también han sido patentados. En el año 1925, M. Pier, W. Rumpf, F., Lappe y G. Stern, cubrieron con la patente número 254, 484. la construcción de los convertidores para la síntesis del metanol, en los que se utilizaba zinc ó sus aleaciones, cadmio, acero conteniendo elevados porcentajes de cromo, y de metales o aleaciones resistentes a la acción corrosiva del monóxido de carbono.

K.N. Ivanov, y L. Koslov, publicaron en la revista Chimie & industrie, del año 1936, un estudio en el cual analizaban la corrosión del acero durante la síntesis del metanol. La misma que se desarrolla por la producción del carbonilo de hierro. Sin embargo la producción del carbonilo puede ser reducida utilizando aleaciones de metales, con acero, siendo los aceros más resistentes aquéllos que tienen un porcentaje de cromo que oscila entre el 13% y 15%. Asimismo el

acero cromo-vanadio es considerado como uno de los más indicados para resistir la corrosión.

La I.G. Farbenindustrie patentó en el año 1926, el contacto de las paredes del convertidor con los gases reducidos, los cuales tienden a difundirse a través del cobre, por reducción del óxido. La reacción que se produce en los poros de la pared del catalizador, entre los reactantes, suministra dos individualmente del otro lado de la pared del catalizador ha sido meticulosamente estudiada y patentada en 1927, por A.G. Swiss.

La Compagnie de Bethune, patentó en 1927; un sistema en el cual añadía algún líquido como el agua con el fin de controlar la temperatura de la reacción en las síntesis de carácter exotérmico como la del metanol.

CATALIZADORES PARA LA SINTESIS DEL METANOL

Un buen catalizador, debe dar un alto porcentaje de conversión de los gases a metanol, con la menor producción de sustancias como el metano éteres, alcoholes de elevado peso molecular. También una elevada actividad durante un largo período de tiempo, y ser relativamente insensible a ciertos venenos como los compuestos de azufre. El catalizador que permanece activo a bajas temperaturas, tiene otras ventajas, como por ejemplo, a una presión determinada, el equilibrio del metanol en la mezcla gaseosa aumenta a medida que disminuye la temperatura.

Para la prueba de los catalizadores, se emplean los métodos generales. Es muy corriente la descomposición de los vapores del metanol, en los materiales sometidos a prueba como catalizadores, utilizando la presión atmosférica y una temperatura que varíe entre los 250°C a 400°C ya que el método es rápido y barato. Para una mayor precisión, se hace pasar el monóxido de carbono y el hidrógeno en la proporción apropiada, sobre el catalizador que se prueba, empleando elevadas presiones y temperaturas y luego se pesa el metanol formado.

En 1923, Schellenberg publicó una serie de estudios sobre la descomposición térmica del metanol por contacto con diversas sustancias.

K.P. Frellich en la revista Trans. Electrochem. Soc.

del año 1937 publicó sus unvestigaciones sobre la relación que existe entre la síntesis del metanol, a partir del monóxido de carbono e hidrógeno, y su descomposición encima del mismo catalizador, a la presión atmosférica.

En estos ensayos el catalizador estaba formado por óxido de cobre, óxido de zinc y óxido de cromo.

Huffman y Dodge en los trabajos que publicaron en la revista Ind, Eng Chem, el año 1929, utilizaban catalizadores, del tipo óxido de zinc-óxido de cromo, a una temperatura de 350°C, obteniendo un paralelismo aceptable entre la descomposición y la actividad del catalizador. En los catalizadores que poseen de 60% á 100% de óxido de cromo encontraron una actividad muy pequeña para la descomposición en monóxido de carbono e hidrógeno, a la vez que el mismo catalizador tenía una capacidad de síntesis muy elevada a considerables presiones.

Storeh, en el Phys.Chem. de 1928, publicó sus investigaciones, en las que obtuvo todavía un paralelismo menor entre la descomposición y la capacidad sintetizadora, cuando usaba algo de óxido de zinc y óxido de cromo, como catalizador. También encontró que los catalizadores conteniendo 90% de óxido de zinc y 10% de óxido de cromo, son más activos en la síntesis a una presión de 200 atmósferas, que si contuvieran óxido de zinc puro u óxido de cromo puro, en cambio, en la descomposición realizada a la presión atmosférica

no muestran una apreciable diferencia en su actividad. La mayoría de las revistas técnicas que desarrollan el proceso de la síntesis del metanol, inciden principalmente en el problema del catalizador. Entre los principales escritores tenemos a Jaeger, Bersin, Löpman Jaeeke, quienes se han ocupado de los equipos de catalizadores, simples y compuestos y la purificación de los productos.

Berkman, Morrell y Eglogg, publicaron en 1940 un libro titulado "Catalysis" en el han realizado un estudio sobre los catalizadores utilizados en la síntesis del alcohol metílico y que se encuentran tabulados en las páginas 685 a 689; también han tenido en cuenta la hidrogenación catalítica del monóxido de carbono, cuyos catalizadores han considerado en las páginas 813 a 814.

El óxido de zinc, como catalizador para la síntesis del metanol ha sido patentado una infinidad de veces, dependiendo su actividad, y principalmente de su preparación. En 1929 Hütting, Kostelitz y Feher, realizaron 3 preparaciones, de óxido de zinc, y descompusieron el metanol en él; concluyendo que la actividad de ese catalizador resulta cuando el carbonato de zinc es descompuesto en una atmósfera de vapor de agua o metanol.

En 1933, Hütting, Kostelitz y Kittel comprinieron el carbonato de zinc a presiones de 50 y 4.000 atmósferas, y luego lo convirtieron en óxido de zinc, determinando su acti

vidad en la descomposición del metanol; en sus conclusiones publicadas en el "Electrochem", establecieron que sobre una base por peso, la descomposición decrece con el incremento de la compresión, pero, en una base por volumen ésta aumenta considerablemente. Una serie compleja de oxalatos fué descompuesta para formar catalizadores de metanol, los cuales fueron estudiadas, con resultados negativos por Hütting y Goerk en 1927.

Ivannikov, Prost y Shapino, investigadores rusos, en el año 1933, descompusieron óxidos de zinc hidratados, a temperaturas que oscilaban entre los 100°C y 1.300°C, estableciendo que la actividad del óxido de zinc resultante, al ser usado en la descomposición del metanol, decrece proporcionalmente a medida que la temperatura de la descomposición se va elevando.

Hütting, Strial y Kittel, prepararon en 1933, una serie de catalizadores a base de óxido de cromo, que fueron probados en la descomposición del metanol, determinando las diferentes actividades de los catalizadores, que si bien no era debida a una variación en sus áreas respectivas, estaban influenciadas por la estructura atómica y molecular que el catalizador presentaba en su superficie.

La Badische Anilin und Soda Fabrik ha patentado en los años 1923 a 1939, una serie de catalizadores, conteniendo como ingrediente principal al cobre, igualmente, para la cons

trucción de las paredes de las cámaras catalíticas. La construcción de catalizadores conteniendo pequeñas cantidades de cobre, ha sido estudiada por Larson y Lazier, y han resultado muy activos, para la síntesis del metanol a baja temperatura pero, tienen la tendencia de producir metano, con pérdida rápida de su actividad.

Audibert, en una publicación realizada en el Ind. Eng. Chem. el año 1928, considera que el óxido de cobre tiene una mayor actividad que el óxido de zinc, y puede ser utilizado con ventaja a bajas presiones.

En 1933 Storch patentó numerosos catalizadores contruidos a base de óxido de cobre, que fué obtenido por la descomposición del cuproamonio, producido por el hidrógeno, fluoruro de calcio, bario, estroncio, o magnesio; y óxido de cobre precipitado del cuproamonio, en la forma de soluciones, íntimamente mezclado con el hidróxido de magnesio.

También Audibert había patentado en 1926, un catalizador de cobre preparado del nitrato de cobre, por medio de una precipitación alcoholina realizada en el vacío y mezclada con una pequeña porción de violeta de cobre, y finalmente reducida a 200°C o menos con hidrógeno o monóxido de carbono.

En Rusia dos investigadores, Plotnikov y Kaganova, en un estudio publicado en el Chem. Ind. del año 1930, encon

trajeron que los catalizadores de cobre puro manufacturados por la Kahlbaum's y los óxidos de cobre de la Merckus, eran bastante diferentes en la duración de su actividad. Establecieron que, con la adición de 6 moles, por ciento de pentóxido de vanadio, se obtenía un catalizador que descompone totalmente al metanol; pero, produce en iguales proporciones dióxido de carbono, metano, hidrógeno y monóxido de carbono.

Uno de los catalizadores más activos para la catálisis del metanol, fué patentado por la Anilin und Soda Fabrik el año 1923, y consiste en una combinación de óxido de zinc y óxido de cromo. Este catalizador tienen el elemento de hidrogenación -en- asociado con uno o más compuestos o elementos de cromo, y libre de metales alcalinos, fierro, níquel o cobalto. Muchas son las patentes que presentan combinaciones de óxidos de zinc y cromo. Taylor y Kistiakowsky, midiendo la absorción del hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, en el óxido de zinc y el óxido de zinc-cromo a 0°C y 100°C, encontraron que la mezcla de óxidos producen catalizadores de un gran poder de absorción, y mucho mayor que los de óxido de zinc puro.

Extensos estudios, realizados por F. Smith y C. Hawk, y publicados en 1928, sobre la descomposición del metanol en los catalizadores de óxido de zinc y óxido de cromo han dado resultados sorprendentes. Mezclando los óxidos en la proporción de 4 átomos de zinc y 1 átomo de cromo, se ha

obtenido un catalizador más activo que cualquiera otra combinación de óxidos de zinc y cromo, a la vez que produce una descomposición del metanol en monóxido de carbono e hidrógeno. Cuando dicho catalizador fue empleado para la síntesis del metanol por Cryder, Frollich, Huffman y Dodge, éstos encontraron que era muy activo en formación del metanol, a partir del monóxido de carbono e hidrógeno.

Storen encontró una pequeña diferencia en la actividad disociadora de los óxidos puros y las mezclas que contenían un 90 % de zinc.

Kostelitz, basándose en los estudios realizados por Plotnikov e Ivanov, preparó en 1934 una serie de catalizadores, de óxido de zinc y óxido de cromo sobre los cuales estudió la descomposición del metanol, a diferentes temperaturas que variaban de 300°C a 360°C.

Dolgov y Karpov, utilizando $4\frac{2}{3}\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ como catalizador y a una presión de 250 atmósferas y 370°C obtuvieron una conversión del 90% por paso con una producción total de 63% de metanol. Más adelante con una nueva preparación que contenía 8 ZnO - 1.5 Cr₂O₃ obtuvieron una producción de 1.2 kilos de metanol por hora y por litro de catalizador empleando una temperatura de 390°C a 400°C y una presión de 250 atmósferas.

Nolstad y Dodge estudiaron también las mezclas de óxidos de zinc y cromo, obtenidos por la precipitación del a

análisis de las soluciones de Nitrato, y establecieron que el eran muy activos para la síntesis del metanol. En las pruebas de "tiempo corto" la mezcla más activa fué la de los óxidos, que estaban mezclados en la proporción de 25% de átomos de cromo y 75% de átomos de zinc, pero, encontraron que si ese catalizador aumentaba su contenido de cromo, su actividad se incrementaba durante las pruebas, y era proporcional a tempe raturas por encima de 100°C. Consideraron también, que el me jor catalizador para largos servicios, es aquél que contiene igual proporción el zinc y el cromo, produciéndose además el metanol más puro, permaneciendo inalterable durante su uso y a temperaturas muy por encima de las de operación. Melstad y Dodge compararon también, la actividad del catalizador pre parado por ellos, con los preparados por T. Morgan y R. Taylor, basados en compuestos de cromo, hexavalente y concluyeron que su catalizador era 2 ó 3 veces más activo que los de composición similar, que habían sido preparados del cromo hexa valente, o trivalente y por ignición del oxalato. El catali zador de Melstad y Dodge, con velocidades especiales de 25.000 a 50.000 y temperaturas de trabajo de 300°C a 400°C, g da una conversión por paso de 17 a 25 por ciento del monóxido de car bono a Metanol.

Al estudiar Dolgov y Karpinski, en el año 1932, los catalizadores de óxido de zinc y óxido de cromo, encontraron que ls de dióxido de Torio, dióxido de zirconio y óxido de

tantalio, eran muy efectivos para aumentar la producción de metanol.

Se ha explicado que la presencia del plomo y del cobre en el catalizador de óxidos de zinc y cobre disminuyen su actividad y algunas veces hasta un 1% de compuestos sulfurados para incrementar la cantidad de ésteres en el producto. Basta un 0.1% de fierro para dañar completamente al catalizador, en cambio los óxidos ferrosos no lo perjudican.

La formación del dimetil-éster sobre catalizadores de cromo, aumenta según Brown y Galloway, a los 397°C y es favorecida por velocidades especiales reducidas.

Frolich, Fenske y Quiggle publicaron en 1928, en el Ind. Eng. Chem, sus estudios sobre catalizadores de óxido de zinc y cobre, en la síntesis y descomposición del metanol, estableciendo que la máxima descomposición ocurre cuando el óxido de zinc se encuentra en exceso. Cuando la muestra del catalizador conteniendo 58.3% de óxido de Zn y 41.7% de óxido de Cu, es reducida progresivamente a elevadas temperaturas, Nussbaum y Frolich, encontraron, en la descomposición del metanol, que la actividad del catalizador aumentaba lentamente con la temperatura de reducción. Estos catalizadores pueden ser cristalinos para todas las temperaturas de reducción.

En 1929, Frolich, Davidson y Fenske, indicaron que los catalizadores contruidos con cobre y zinc en distintas proporciones, pueden ser manufacturados por la co-precipita-

ción de los hidratos respectivos y luego sometidos a la reducción con vapores de metanol a 200°C y 220°C, y luego examinados con rayos X. Todas las composiciones fueron encontradas en forma cristalina, poseyendo la estructura característica de los dos componentes, el cobre y el óxido de zinc.

Zolotov y Shapiro en sus investigaciones del año 1934, encontraron que el catalizador de óxido de cobre y óxido de zinc sometidos a una reducción, a los 220°C como mínimo, sufrió la reducción completa del óxido de cobre, siendo solamente parcialmente reducido el óxido de Zinc. Encontraron también que se había formado un tipo de latón, cuyo contenido de zinc aumentaba, mientras duraba el contacto con el Metanol.

El uso de catalizadores conteniendo cobre, óxido de zinc y óxido de cromo, fué extensivamente estudiado, en Rusia y Pospelkov realizó el año 1938, una serie de publicaciones en la revista de la Academia Ucraniana. Dolgov, preparó un catalizador con las siguientes proporciones:



obteniendo un 86% y 78% respectivamente para la conversión del monóxido de carbono a metanol, empleando, una temperatura de 360°C a 400°C. Anteriormente, Plotnikov e Ivanov, presentaron una mezcla que contenía 91 partes de cobre, 8 partes de óxido de zinc y 1 parte de cromo, preparada por la precipitación de los hidróxidos de una solución de las sales, que fue

go por reducción originaba el catalizador cuya actividad se desarrollaba a los 250°C y producía una conversión por encima del 70% del monóxido de carbono, teniendo el condensado un 85% de metanol. Se ha demostrado también que con un 60% ó 70% de cobre y óxido de zinc y óxido de cromo en la proporción de 8 a 1, se obtiene una elevada conversión del monóxido de carbono en combustibles líquidos, pero la alta calidad de dichos combustibles se obtiene con un 55% de cobre. Catalizadores conteniendo 60 partes de cobre, 35.6 partes de óxido de zinc, 4.4 partes de óxido de cromo y 16 partes de una continuación de óxidos de zinc y cromo, 82 partes de cobre con 0.15% moles de hidróxido de potasio; inician su actividad a 200°C y 100 atmósferas de presión, produciendo principalmente Metanol y Etanol, viéndose favorecido este último con una alta velocidad especial.

Barpov, patentó en 1936, un catalizador formado por óxido de cobre, óxido de zinc, y óxido de cromo en las proporciones de 9:15:7, respectivamente.

Fenske y Frolich encontraron el año 1929, un catalizador compuesto por óxido de cobre, zinc y cromo en una proporción molar de 49:43: 8, respectivamente, que poseía una considerable actividad para la descomposición y la síntesis del metanol, muy superior a cualquier otro sistema binario formado por cobre y zinc o cromo y zinc, estudiados por ellos anteriormente. Este catalizador a temperaturas por

encima de los 250°C , descomponía al metanol casi completamente en monóxido de carbono e hidrógeno (33% y 67%), y en la síntesis la actividad del catalizador empezaba a bajas temperaturas y daba una elevada conversión a metanol.

Smith y Hawk, usaron como catalizador, mezclas de óxido de zinc, y uranio y también de zinc y Vanadio, con resultados satisfactorios en ambos casos. Una de las patentes de la Bedische, cubre esta clase de catalizadores en los cuales se utiliza además el vanadio y el Tungsteno.

También existe una serie de catalizadores que utilizan el cromo únicamente. Estos catalizadores son preparados por ignición de los cromatos a dicromatos metálicos a una temperatura de 600°C a 1000°C , por calentamiento al rojo de mezclas de óxidos metálicos o sales básicas de cromatos y dicromatos de algún metal con amoníaco, ó una base orgánica.

H. Delacotte patentó un catalizador constituido por 60 partes de cobre, 55 partes de cerita, 55 partes de dióxido de manganeso y 240 partes de sílice, con el fin de reducir la formación de productos secundarios.

La ausencia completa del fierro fué una condición necesaria en los catalizadores de metanol. Así lo revelan las primeras patentes. Sin embargo, en alguna de ellos, se estableció el uso de ciertos compuestos ferrosos, junto con los óxidos de otros elementos como el cromo, vanadio, tungsteno, zirconio, Aluminio, Titanio, manganeso y zinc, pero,

conviene evitar la presencia del hierro metálico, níquel y cobalto. En contraste con lo mencionado anteriormente, en lo que se refiere al níquel se han patentado catalizadores que contienen del 2% al 10% de éste metal, habiendo sido utilizados en la producción del metanol, a partir de mezclas que contengan monóxido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, y metanol, a una temperatura de 300°C y 800 atmósferas de presión.

H. Dreyfus, patentó en 1917, la producción de formaldehído ó metanol, por la hidrogenación del monóxido de carbono o del dióxido de carbono, sobre el platino o níquel, pero no tuvo un resultado satisfactorio en la práctica.

La descomposición del metanol sobre metales de platino ha sido estudiada por Hütting y Weisberger el año 1938, y los gases producidos conteniendo 2 partes de hidrógeno y 1 parte de monóxido de carbono, no pudieron ser determinados en los primeros ensayos. Para aumentar la actividad del catalizador después de un estado estacionario, se le agregó paladio, asmio, radio, rutenio, indio, y platino; obteniéndose así, un catalizador cuya actividad era superior a los que contenían óxido de zinc.

En 1926, Grenier, patentó un catalizador de Metanol, a base de carbón poroso, obtenido del carbón de palo. El carbón de madera o el carbón activado con adiciones de formiato de zinc ó de cromo, constituye también un buen catalizador.

La Badische Anilin und Soda Fabrik, patentó en 1923, un catalizador que tiene los siguientes constituyentes, óxido de zinc, óxido de cromo, uranio, vanadio, tungsteno, magnesio, y óxidos de cobalto y cromo.

Por último en los catalizadores de cobre y cromita utilizados en la síntesis del metanol por los laboratorios de la British Chemistry Research Board, el año 1937, quedó establecido que presiones de 2.500 atmósferas no alteran las características del producto a la temperatura de 240°C. Los productos fueron, carbonila de hierro y metanol que destilaba entre los 65.7°C. y 64.9°C.

En el presente proyecto consideramos un catalizador, compuesto por cobre, óxido de zinc y cromo, y con una eficiencia igual al 70 %.

Cálculo del porcentaje de conversión

La composición de los gases que ingresa al convertidor es la siguiente:

Base: 100 moles

CO -	14.7 %
H ₂ -	29.4 %
N ₂ -	55.24%
O ₂ -	0.66%

sea α % de conversión. Según la ecuación de la reacción.



Composición de equilibrio:

CO	14,7 (1- α)
CH ₃ OH	14,7 α
H ₂	29,4 - 29,4 α
N ₂	55,24
O ₂	0,66
	<hr/>
	100,000 - 29,4 α

La constante de equilibrio según lo calculado anteriormente, es igual a $K = 0.178 \times 10^{-4}$ a 400°C. Pero la constante de equilibrio a 1.000 atmósferas, la calcularemos en función de la fugacidad de los componentes si llamamos K_y , a la constante de equilibrio de los gases en función de la fu-

gaseidad de sus componentes; y K_p la constante de equilibrio a las condiciones de trabajo del catalizador; tenemos que:

$$K_p = \frac{K}{K_y} \quad (1)$$

Características de los gases

	Pres. crít. atmósferas	Temp. Crít. °K	Pres. red. atu.	Temp. red. °K	Y
CO	34.5	133	29	5,06	1.7
H ₂	12.8	33,3	48	16,3	1.38
CH ₃ OH	78.8	513,2	12.8	1.31	0.58

Los valores de Y, han sido obtenidos de los diagramas de las páginas 762 y 763 del Manual de Perry.

$$K_y = \frac{Y \text{ CH}_3\text{OH}}{Y_{\text{CO}} (Y_{\text{H}_2})^2}$$

reemplazando valores:

$$K_y = \frac{0.58}{1.7 \times 1.382} = 0.179$$

reemplazando este valor en la ecuación (1).

$$K_p = \frac{0.168 \times 10^{-4}}{0.179} = 0.995 \times 10^{-4}$$

que es el valor de la constante de equilibrio a 1000 atmósferas de presión.

Por otra parte, tenemos que la constante K_p puede

ser calculada directamente en función de la composición de los gases, la temperatura y la presión según la fórmula.

$$K_p = \frac{N_{CH_3OH}}{N_{CO}(N_{H_2})^2} \left(\frac{N_T}{P}\right)^2$$

N = Número de moles en equilibrio

P = Presión

N_T = Moles totales

Si reemplazamos en esta última ecuación los valores de la composición en equilibrio, tenemos:

$$0.995 \times 10^{-4} = \frac{14.7\alpha (100 - 29.4\alpha)^2}{14.7 (1-\alpha) (29.4 - 29.4\alpha)^2 \times 1000^2}$$

$$99.5 = \frac{14.7\alpha (100 - 29.4\alpha)^2}{14.7 (1-\alpha) (29.4 - 29.4\alpha)^2}$$

dando diferentes valores a α , tenemos el siguiente cuadro:

$$\alpha = f(\alpha)$$

0.6 73

0.7 187

0.64 104

con estos valores construimos el diagrama adjunto, del cual obtenemos el valor de 0.638 para α . Es decir, el porcentaje teórico de conversión sería igual al 63.8%. Pero considerando la eficiencia del catalizador de 70%, el porcentaje de conversión real es 44.5%.

La cantidad de metanol puro producido será de:

$f(x)$

200

150

100

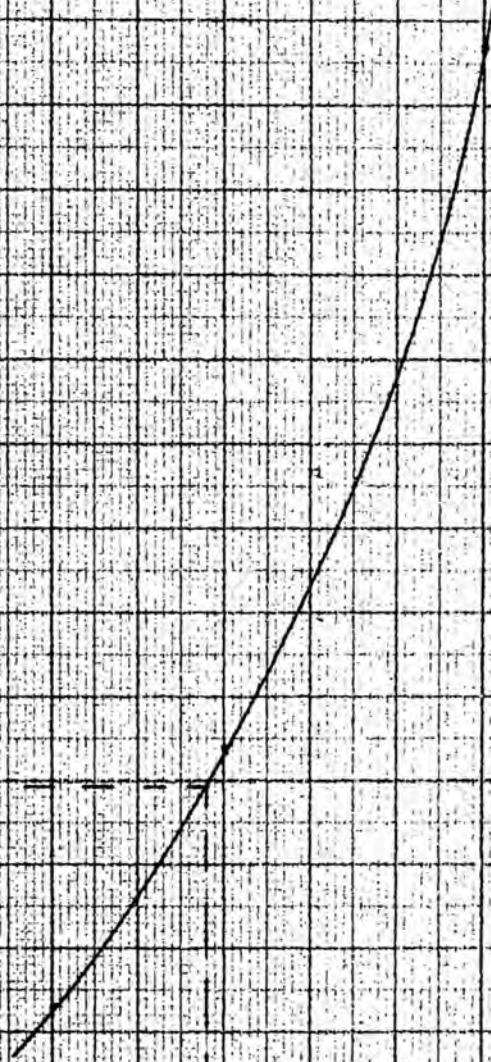
50

0.6

0.638

0.7

x



$$2.95 \times 0.638 \times 0.7 = 1.32 \text{ moles } \text{CH}_3\text{OH} \text{ por hora}$$

$$132 \times 32 = 42.2 \text{ libras por hora o sea } 19.2 \text{ kgs. por hora}$$

La producción diaria sería $19,2 \times 24 = 460$ kgs. de CH_3OH puro.

Ahora bien, el análisis de los gases que entran en base de 19.981 moles por hora es el siguiente:

$$\text{CO} - 2.95$$

$$\text{H}_2 - 5.9$$

$$\text{N}_2 - 11$$

$$\text{O}_2 - \frac{0.131}{19.981 \text{ moles/hora}}$$

En consecuencia, la composición de equilibrio de los gases que salen del convertidor será la siguiente (teniendo en cuenta que el porcentaje de conversión real es 44.5%).

$$\begin{array}{l} \text{CO} - 2.95(1-0.445) = 1.63 \quad \text{moles} \\ \text{CH}_3\text{OH} - 2.95 \times 0.445 = 1.32 \quad \text{"} \\ \text{H}_2 - 5.9 - 5.9 \times 0.445 = 3.26 \quad \text{"} \\ \text{N}_2 - 11 \quad \quad \quad = 11 \quad \text{"} \\ \text{O}_2 - 0.131 \quad \quad \quad \frac{0.131}{17.381} \quad \text{moles/hora} \quad \text{"} \end{array}$$

Se advierte aquí una reducción de volumen, perfectamente explicable de acuerdo con la ecuación de la reacción.

Pero en el análisis por peso no debe haber ninguna variación de acuerdo con el principio, que dice "que la ma-

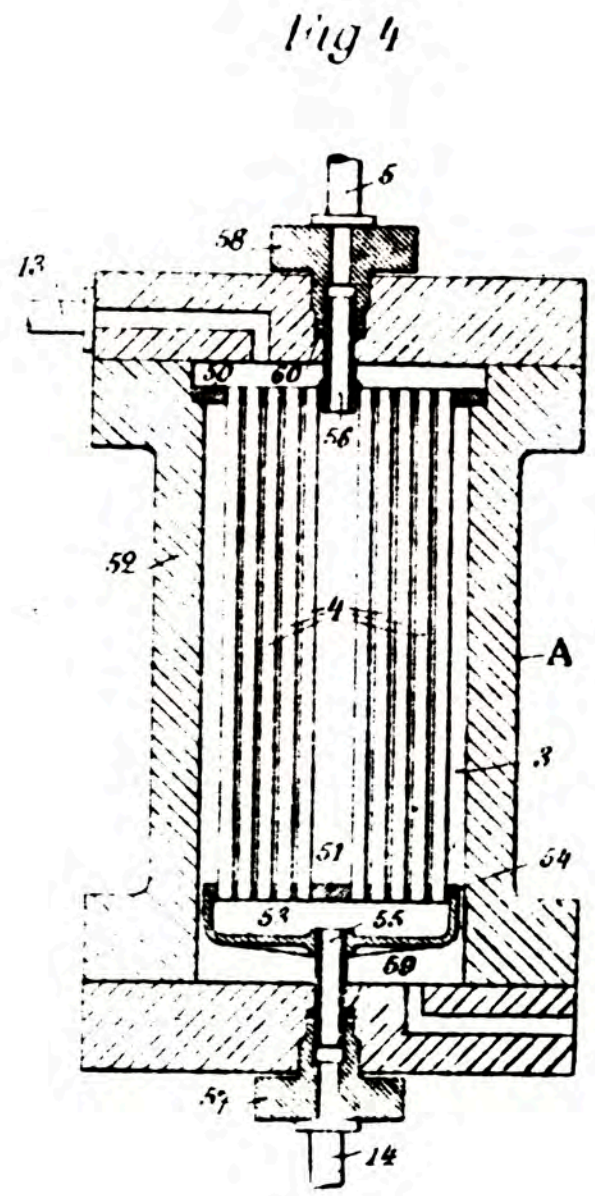
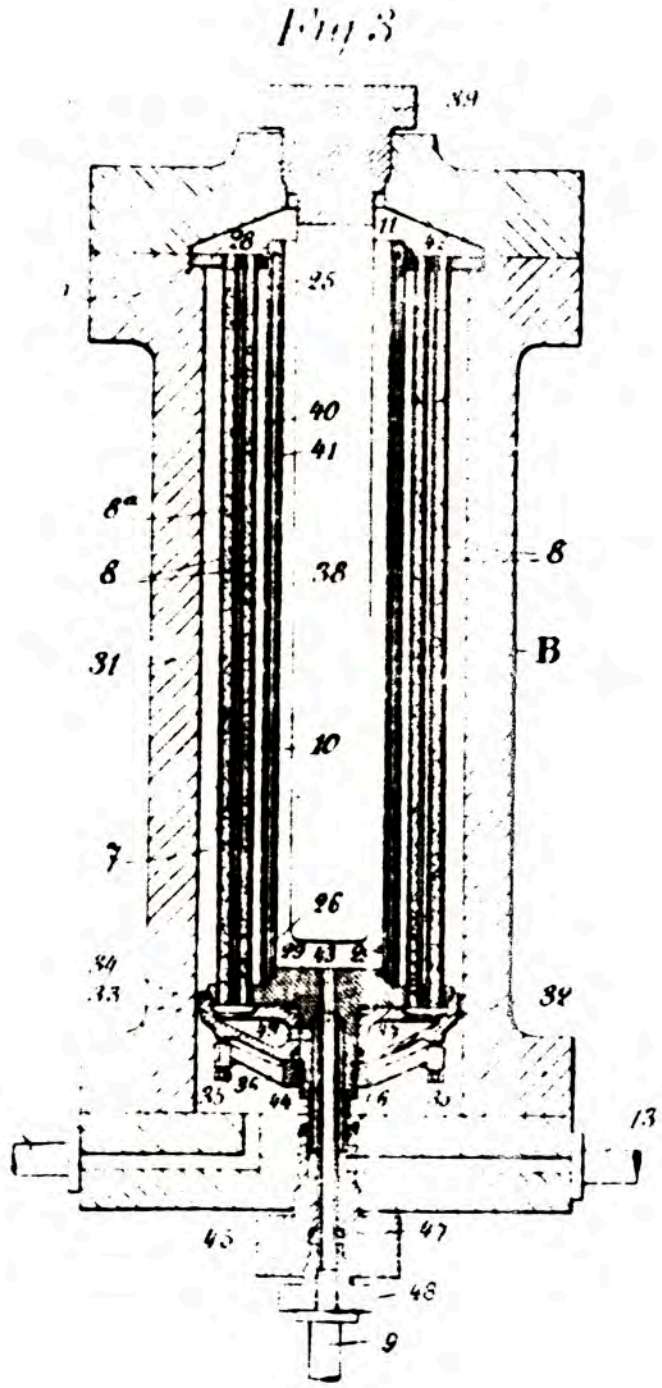
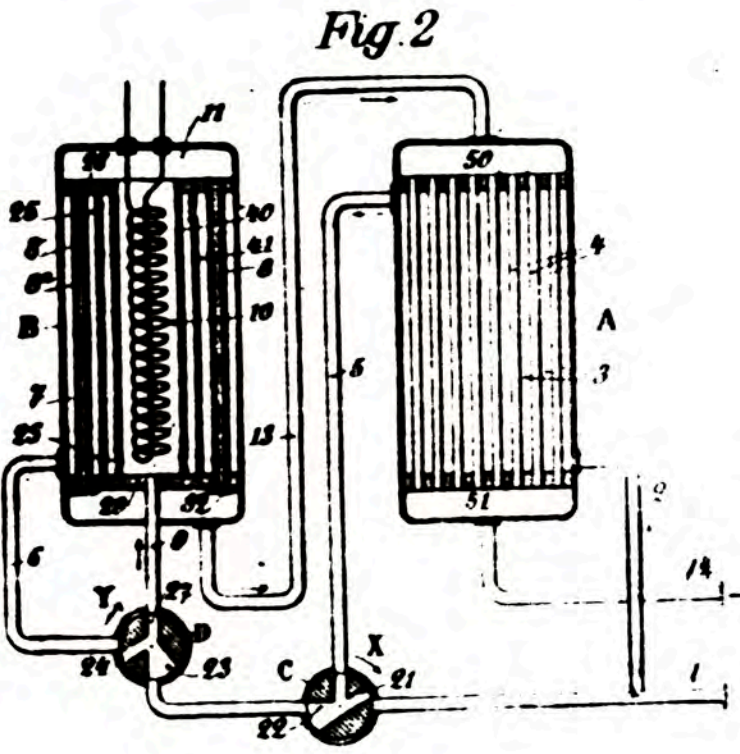
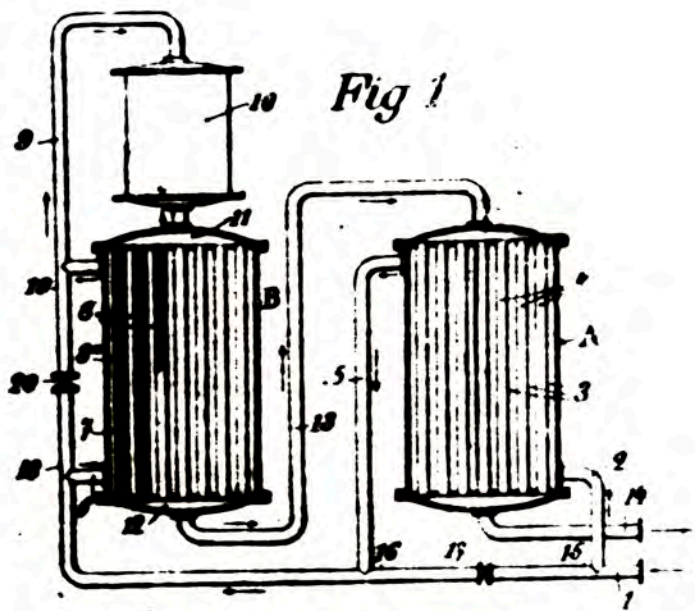
teria ni la energía se destruye; sino que solo se transfieren.

En efecto entran de:

CO	-	2.95	x	28	=	82.42	libras	per	hora
H ₂	-	5.9	x	2	=	11.8	"	"	"
N ₂	-	11	x	28	=	308,0	"	"	"
O ₂	-	0.131	x	32	=	<u>4,19</u>	"	"	"
						406,41	libras	per	hora

Salen:

CO	-	1.63	x	28	=	45.5	Libras	per	hora
CH ₃ OH	-	1.32	x	32	=	42.2	"	"	"
H ₂	-	3.26	x	2	=	<u>6.52</u>	"	"	"
N ₂	-	11	x	28	=	308	"	"	"
O ₂	-	0.131	x	32	=	<u>4.19</u>	"	"	"
						406,41	Libras	per	hora



E/. CONVERTIDOR

En los modernos sistemas de síntesis, sobre todo en las reacciones exotérmicas de gases en contacto con catalizadores sólidos, como en el caso de la obtención del metanol a partir del monóxido de carbono y del hidrógeno, se emplean convertidores que contienen tres órganos: un intercambiador de calor, el catalizador propiamente dicho y un dispositivo para el calentamiento de la mezcla gaseosa.

En la copia fotostática adjunta podemos apreciar dos tipos de convertidores:

La figura No.1 representa un esquema de una forma en la que los tres órganos mencionados anteriormente están separados.

La figura No.2 representa el esquema de una nueva forma en que el catalizador propiamente dicho y el dispositivo de calentamiento de la mezcla gaseosa forman un solo cuerpo.

Las figuras 3 y 4 representan cortes verticales de la segunda forma.

Seguindo la figura No.1, la mezcla gaseosa llega por 1 y 2 al intercambiador de calor A, circula en el espacio 3 comprendido entre los tubos 4, sale por 5, entra por 6 en el espacio 7 comprendido entre los tubos 8 del cuerpo del catalizador B, y sale por 9 y vuelve después de haber pasado

por el dispositivo de calentamiento 10, al espacio 11, de donde se pasa a los tubos 8 que contienen la masa de contacto 8a; los productos de la reacción son llevados por 12 y 13 al intercambiador de calor, de donde salen por 14.

El funcionamiento del aparato indicado en el esquema No.2 es el siguiente: la mezcla gaseosa que el repartidor C envía al calentador; penetra por la tubería 2, circula en el espacio intertubular 3 y sale por el tubo 56 y la tubería 5. Los productos de la reacción que vienen de los tubos que contienen al catalizador, ingresan al intercambiador por la tubería 13, marchando de arriba abajo en los tubos 4, pasan al espacio 53 y salen por 55 y 14.

El empleo de los repartidores C y N permiten reglar la temperatura de la masa de contacto y por consiguiente controlar también ciertas reacciones parasitarias, que pudieran inutilizar al catalizador.

La posición de los repartidores corresponde a la figura 2 al régimen más caliente.

En la figura 3 se advierten los tubos verticales y fijos que contienen la masa de contacto, y que están fijos por sus extremidades por dos placas metálicas y horizontales 29, 28. La masa de contacto se mantiene, fija por una placa perforada 32. La cámara 10 guarda el dispositivo de calentamiento, que está suspendido de un tapón auxiliar completamente independiente del resto del aparato.

En cualquiera de los dos tipos de convertidor que se emplee, la temperatura de la masa de contacto debe ser de 400°C , aceptándose como máximo una temperatura de 450°C para los gases que salen del convertidor. Esta última temperatura tiene que ser mantenida en el intercambiador de calor que usa como medio refrigerante al gas fresco.

Por consiguiente vamos a calcular, la temperatura a la cual deben ingresar los gases frescos para mantener la de los gases de salida a 450°C .

1) Cálculo del calor extraído en el intercambiador de calor. El catalizador a 1000 atmósferas y 673°K .

Cantidad de moles en el catalizador

	ENTRAN	FORMACION	COMBUSTO	SALE
CO	2,95	0	1,32	1,63
H ₂	5,9	0	2,64	3,64
N ₂	11,	0	0,	11,
O ₂	0,131	0	0,	0,131
CH ₃ OH	0.	1,32	1,32.

En el siguiente gráfico las constantes de calor han sido obtenidas de la figura 88, que relaciona la entalpía y las presiones y temperaturas reducidas de los gases y vapores.

	CO	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₃ OH
Presión					
Reducida	2,9	48	29,9	20,3	12,8
Tr(t=450°C)	5,45	17,6	5,75	4,66	1,41
Tr(t=400°C)	5,06	16,3	5,35	4,35	1,31
AN*(t=450°C)	0	-0,16	0	0	3
AN*/(t=400°C)	0	-0,16	0	0	3,5
AN*(t=450°C)	0	-1,16	0	0	+2,050
AN*(t=400°C)	0	-1,08	0	0	+2,540
Cpm(0-450°C)	7,1	7,05	7,1	7,1	16,8
Cpm(0-400°C)	7,1	7,05	7,15	7,05	

Balance de calor

1) Calor contenido a 400°C (relativo a 18°C)

a.- Calor en 2.95 moles de CO a 1 atmósfera de presión:

$$2.95 \times 7.1(400-18) = 8000 \text{ C.H.U. (sin corrección para la presión).}$$

b.- Calor en 5.9 moles de H_2 (1 atm.)

$$5.9 \times 7.05(400-18) = 16000 \text{ C.H.U.}$$

Y a mil atmósferas.

$$\Delta H^* = H^{\circ} - H$$

$$H = H^{\circ} - \Delta H^*$$

$$H = 16.000 - 5.9(-108) = 16.000 + 640 = 16.640 \text{ C.H.U.}$$

c.- Calor contenido en 11 moles de H_2 (1 atm)

$$11 \times 7.05(400-18) = 29.700 \text{ C.H.U.}$$

(Sin corrección para la presión)

d.- Calor contenido en 0.131 moles de O_2 (1 atm)

$$0.131 \times 7.05 (400-18) = 352 \text{ C.h.u.}$$

(Sin corrección para la presión).

Total 8.000

 16.640

 29.700

352

54.692

C.h.u.

2) El calor contenido a 450°C (relativos a 18°C)

a.- Calor en 2.95 moles de CO(1 atm)

$$2.95 \times 7.1(450-18) = 9.020 \text{ C.h.u.}$$

(sin corrección para la presión)

b.- Calor contenido en 11 moles de N₂(1 atms)

$$11 \times 7.1 (450-18) = 33.600 \text{ C.h.u.}$$

(sin corrección para la presión)

c.- Calor contenido en 5.9 moles de H₂(1 atms)

$$5.9 \times 7.05(450-18) = 18.000 \text{ C.h.u.}$$

Y a 1000 atmósferas:

$$H = H^{\circ} - \Delta H^{\star}$$

$$H = 18.000 - 5.9(-116) = 18.689 \text{ C.h.u.}$$

d.- Calor contenido en 0.131 moles de O₂(1 atm)

$$0.131 \times 7.1 (450-18) = 405 \text{ C.h.u.}$$

e.- Calor contenido en 1.32 moles de CH₃OH

(1 atms).

$$1.32 \times 16.8 (450-18) = 9,650 \text{ C.h.u.}$$

Y a 1000 atmósferas:

$$H = H^{\circ} - \Delta H^{\star}$$

$$H = 9.650 - 1.32 \times 2.050 = 6.950 \text{ C.h.u.}$$

En total tenemos:	9.020	C.h.u.
	18,689	"
	33.600	"
	405	"
	<u>6.950</u>	
	68.664	C.h.u.

Por otra parte tenemos que el calor de formación ΔH_f , para el metanol al estado gaseoso es de 21.490 C.h.u. por mol de CH_3OH .

Con los datos calculados anteriormente podemos realizar el balance de calor del convertidor.

A) Calor introducido al convertidor

1.- Con los gases 54.692

2.- Con la reacción:

$$1.32 \times 21.490 = \underline{28.500}$$

Total 83.192 C.h.u

B) Calor que sale del convertidor

1.- Con los gases 62.664

2.- Calor extraído X

Total 62.664 + X

Igualando ambos valores tenemos la ecuación:

$$83.192 = 62.664 + X$$

$$X = 20.528 \text{ C.h.u. extraído por 1.32}$$

moles de CH_3OH o sea:

$$\frac{20.528}{1.32} = 15.600 \text{ C.h.u. por 1 mol de } \text{CH}_3\text{OH}$$

O sea que el calor extraído del intercambiador de calor que forma parte del convertidor es de 15.600 C.h.u. por mol de CH_3OH producido.

A continuación vamos a calcular la temperatura de los gases que ingresan al convertidor.

1) Calor contenido en los gases que se dirigen a

la zona de reacción = 54.692 C.h.u.

2) Calor extraído del intercambiador de calor = 20.529 C.h.u.

3) Luego el calor de los gases a la entrada del intercambiador será: $54.692 - 20.528 = 34.164$ C.h.u.

Para calcular la temperatura de los gases a 1 atmósfera de presión, utilizamos las ecuaciones de la capacidad calorífica, para los diversos componentes (sistema métrico).

$$N_2, O_2, CO = 14,081 (6,935 + -0,000677t + 0.13 \times 10^{-6}t^2)$$

$$H_2 = 5,9 (6,943 + 0,00040t + 0.22 \times 10^{-6}t^2)$$

$$N_2, O_2, CO = 103, + 0,1t + 1,93 \times 10^{-6}t^2$$

$$H_2 = 41 + 0,00235 + 1.18 \times 10^{-6}t^2$$

$$C_p \text{ del gas} = 144 + 0.10235t + 3.1 \times 10^{-6}t^2$$

integrando la ecuación anterior

$$H^{\circ}T = \int t c_p dt$$

$$H^{\circ}T = \int (144 + 0.10235t + 3.1 \times 10^{-6}t^2) dt$$

$$H^{\circ}T = 144t + \frac{0.10235}{2} t^2 + \frac{3.1 \times 10^{-6}t^3}{3}$$

$$H^{\circ}T = 144t + 0.051175t^2 + 1.033 \times 10^{-6}t^3$$

Asumiendo diversos valores por t obtenemos el cuadro de valores siguientes:

T °C	H _T ^o	C.h.U.
100	14.916	"
200	31.870	"
300	48.170	"

Con estos valores obtenidos podemos dibujar una curva que nos daría la temperatura buscada, pero, caeríamos en un error ya que los valores obtenidos para H^0T están considerados a 1 atmósfera de presión, en consecuencia vamos a corregirlos para una presión de 1000 atmósferas de presión.

Para los 300°C de temperatura

P_r	T_r	$\Delta H^0/T$	$\Sigma \Delta H^0 P$
CO 29	4,35	-0.32	-540
H ₂ 48	13,9	-1	-3.400
N ₂ 29,9	4.55	-0.32	-2.000
O ₂ 20.3	4.8	-0.16	- 12
			-5.952 Total

Para 200°C

CO 29	3,6	-0.32	-445
H ₂ 48	11,5	-1	-2800
N ₂ 29.9	3,75	-0.32	-1600
O ₂ 20.3	3.95	-0.16	- 10
			-4,915 total

Para 100°C

CO 29	2.8	-0.16	-175
H ₂ 48	9	-1.	-2200
N ₂ 29.9	2.95	-0.32	-1320
O ₂ 20.3	3.13	0	0
			-3.695 total

M = moles
Pr = presión reducida
Tr = temperatura reducida

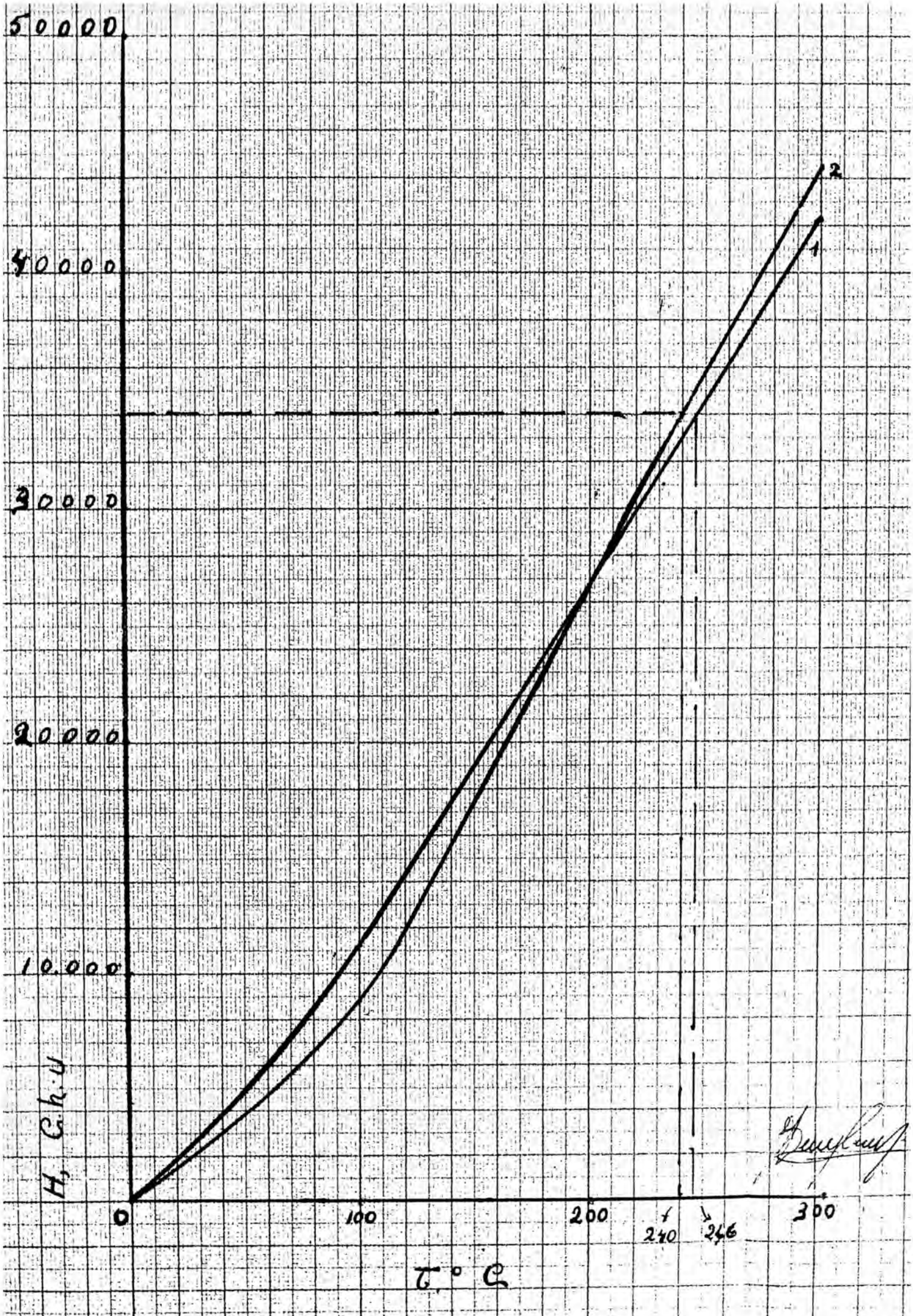
T°C	H°	A H*	H = H° - H*
300	48.170	-5.952	42.218
200	31.840	-4.915	26.925
100	14.916	-3.695	11.221

Con los valores de T°C y H construimos la curva (1) del diagrama adjunto y luego invertimos los valores de AH° para construir una segunda curva obteniendo los siguientes valores:

T°C	H°	AH*	H = H° - AH*
300	40.170	-3.695	44.475
200	31.840	-4.915	26.925
100	14.916	-5.952	8.964

Con los valores de H° y el calor ~~que es~~ que es de 34.164 c.h.u., construimos el diagrama adjuntos del cual obtenemos que la temperatura de los gases oscile entre 240°C y 246°C., que es lo que deben tener los gases a la entrada del catalizador.

Sin embargo conviene asumir un límite de seguridad, ya que podrían aumentar el número de moles que ingresen al catalizador, para lo cual consideraremos que la entrada de los gases se realiza a 200°C. o sea 392°F.



Los gases que salen del convertidor son recirculados; pero antes son utilizados para el calentamiento de la torre de destilación, aprovechando en esta forma el calor de los gases que salen.

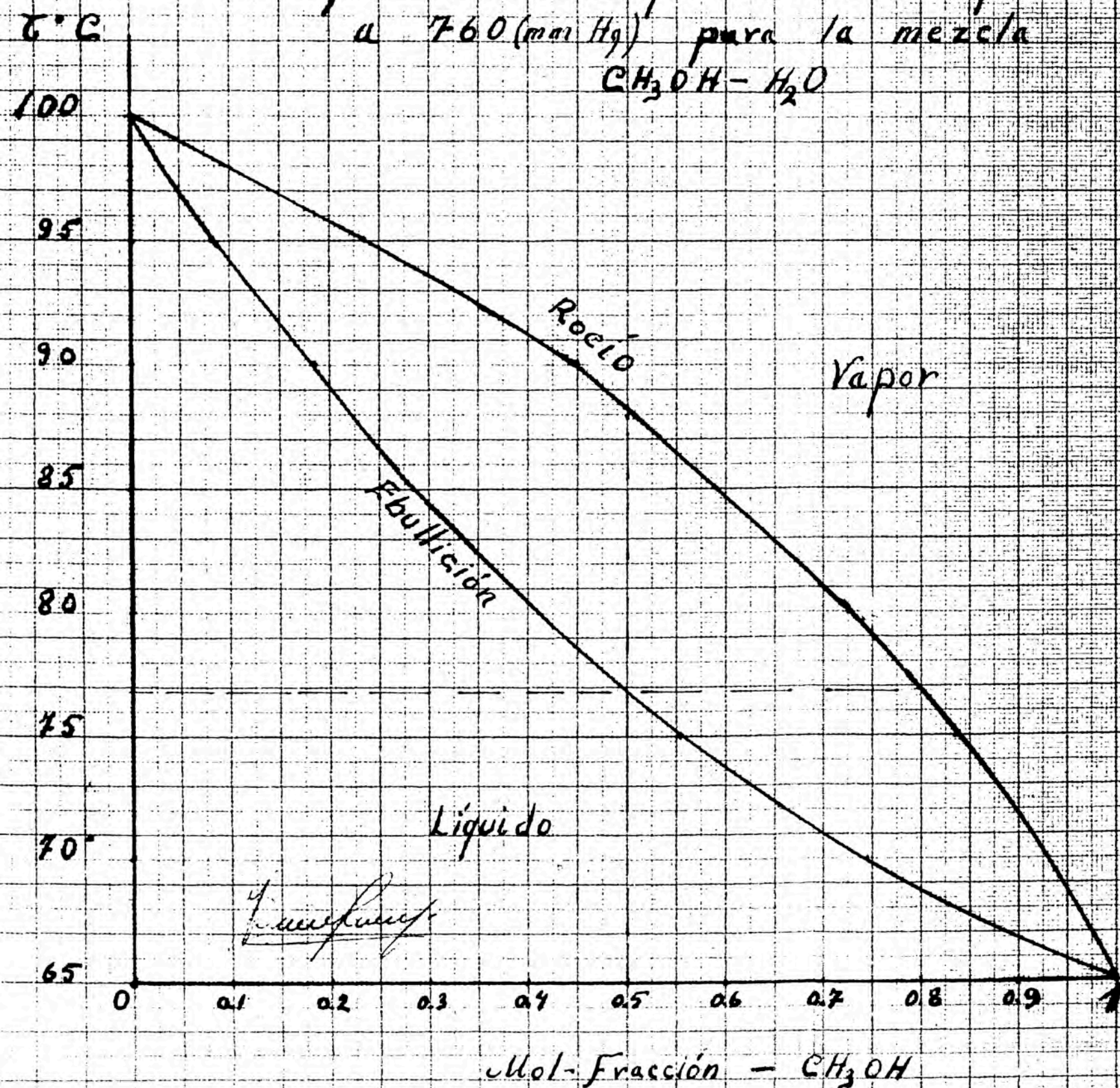
Los gases que salen del convertidor son mantenidos a temperaturas elevadas y conducidas a los serpentines de calentamiento de la torre de destilación. En tanto que al aparate de destilación va el metanol condensado y crudo para ser rectificado.

De esta manera se recupera no solamente el calor del gas que sale sino también una parte del calor de vaporización de los productos condensables obtenidos que salen del convertidor, ya que dichos productos se encuentran a una presión considerable y se condensan a temperaturas superiores a la de ebullición que tienen esos mismos productos en la torre de destilación, donde se encuentran a la presión de una atmósfera.

En resumen el calor que proviene del convertidor es utilizado para la destilación y rectificación del producto crudo obtenido en el proceso.

Se adjunta el Diagrama de Temperatura y composición para la mezcla $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ a 1 atmósfera de presión, con el cual se pueden obtener la temperatura de ebullición de la mezcla, a diferentes valores de la fracción molecular de la misma.

Diagrama de temperatura - composición
a 760 (mm Hg) para la mezcla
 $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$



DESTILACION

Los gases que salen del catalizador después de haber sido utilizados en la torre de destilación; son refrigerados produciéndose la condensación del metanol crudo, el cual se retira de los gases por medio del separador.

Los moles de metanol puro que se condensan son 1.32, considerando la eficiencia del catalizador y las posibilidades pérdidas por manipuleo.

Para llevar a cabo la destilación del producto crudo, realizamos una mezcla equimolecular de metanol y agua.

Es decir, añadiremos 1.32 moles de agua por hora, al condensado que se obtenga de los separadores.

En el depósito de metanol crudo tendremos:

$$1.32 + 1.32 = 2.64 \text{ moles por hora de producto.}$$

O sea:

$$\text{CH}_3\text{OH} - 1.32 \times 32 = 42.4 \text{ libras.}$$

$$\text{H}_2\text{O} - 1.32 \times 18 = \underline{23.8} \quad "$$

$$\text{Total} \quad 66.2 \text{ libras/hora}$$

Las condiciones de alimentación al aparato de destilación serán:

- 1) Operación adiabática
- 2) Alimentación al punto de ebullición
- 3) Densidad de la mezcla = 0.9
- 4) Punto de ebullición de la mezcla igual a 76.8°C.
- 5) Velocidad de los vapores = 0.45 pies por segundo.

Tomaremos como base para la alimentación 66.2 libras de producto crudo.

El porcentaje por peso de la composición de alimentación es:

$$\text{CH}_3\text{OH} \quad 64 \%$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 36 \%$$

El producto destilado deberá tener 97 % de CH_3OH , y el residuo 100 % de H_2O .

Trabajaremos con la fracción molecular de los componentes:

A) Alimentación

$$\frac{64}{32} = 2 \text{ moles } \text{CH}_3\text{OH}$$

$$\frac{36}{18} = 2 \text{ moles } \text{H}_2\text{O}$$

4 Total

$$X_y = \frac{2}{4} = 0.5 \text{ fracción molecular del } \text{CH}_3\text{OH}$$

B) Producto

$$\frac{97}{32} = 3.04 \text{ moles de } \text{CH}_3\text{OH}$$

$$\frac{3}{18} = 0.167 \text{ moles de } \text{H}_2\text{O}$$

3.207 Total

$$X_D = \frac{3.04}{3.207} = 0.948 \text{ fracción molecular del } \text{CH}_3\text{OH}.$$

e) Residue

No hay fracción molécula del metanol.

El número de moles de agua es:

$$\frac{100}{18} = 5.55$$

$$X_w = 0$$

El reflujo mínimo es igual a:

$$\frac{0}{A} = \frac{X - Y_F}{Y_F - X_F} = \frac{0.948 - 0.78}{0.78 - 0.5} = \frac{0.168}{0.28} = 0.6$$

Es decir, que por cada molécula de producto deben regresar 0.6 moles.

Los valores de Y_F se han obtenido del diagrama adjunto que representa la curva de equilibrio para el sistema metanol-agua, a 1 atmósfera de presión y sobre la cual se realizarán los cálculos posteriores y la determinación del número de platos teóricos.

Vamos a calcular la influencia del reflujo en el número de platos de la torre. Asumimos que la eficiencia del plato es del 70%.

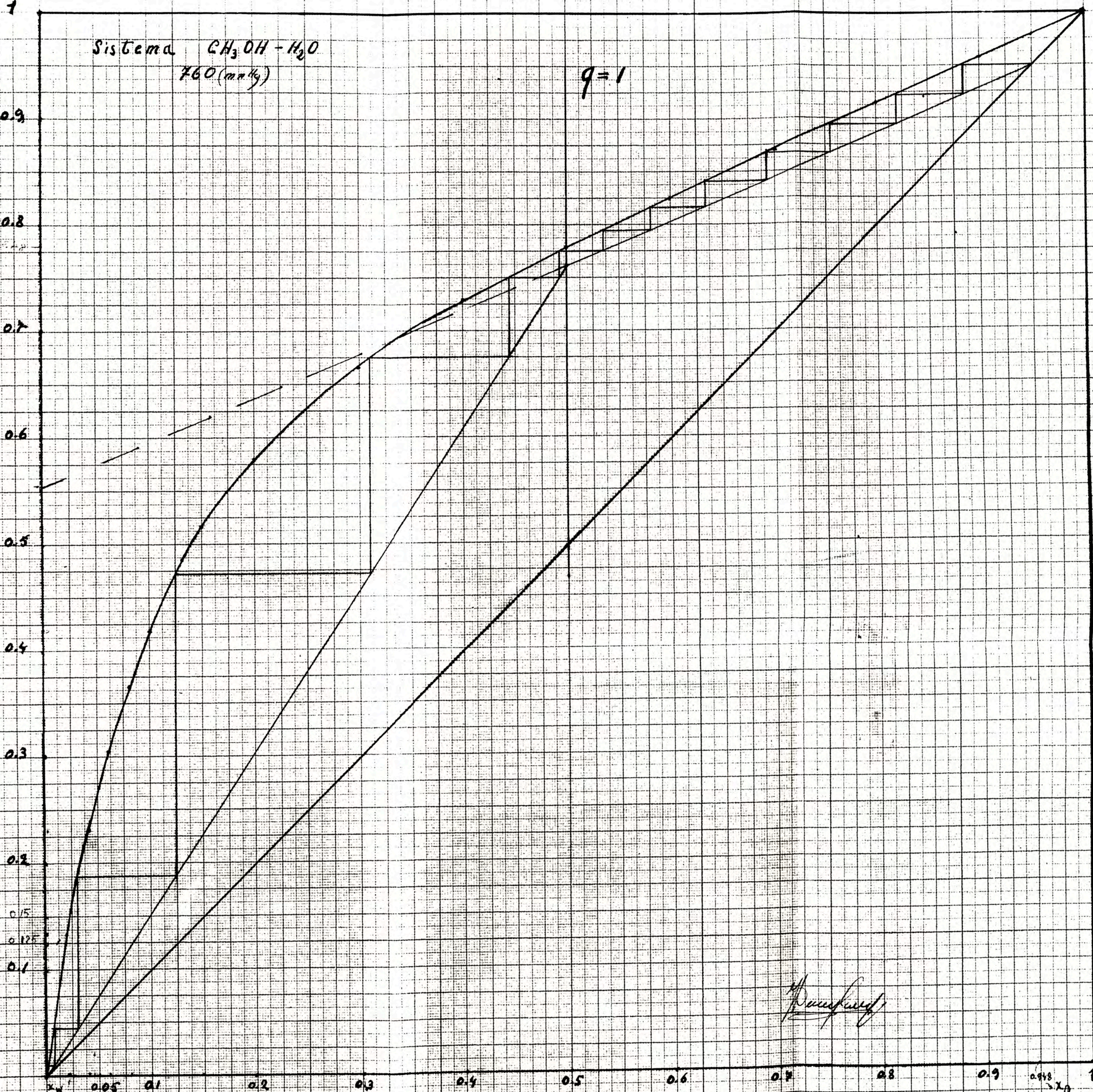
De la observación del diagrama de la curva de equilibrio, se desprende que el número mínimo de platos teóricos es 6 y de acuerdo con la eficiencia del 70% serán $\frac{6}{0.7} = 8.56$ platos actuales.

Este número de platos corresponde al reflujo total y la relación de $\frac{0}{P}$ se hace igual a ∞ . Por el contrario, al

Sistema $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$
760 (mm Hg)

$q=1$

Mol-Fracción de CH_3OH en el vapor



Mol-Fracción de CH_3OH en el líquido

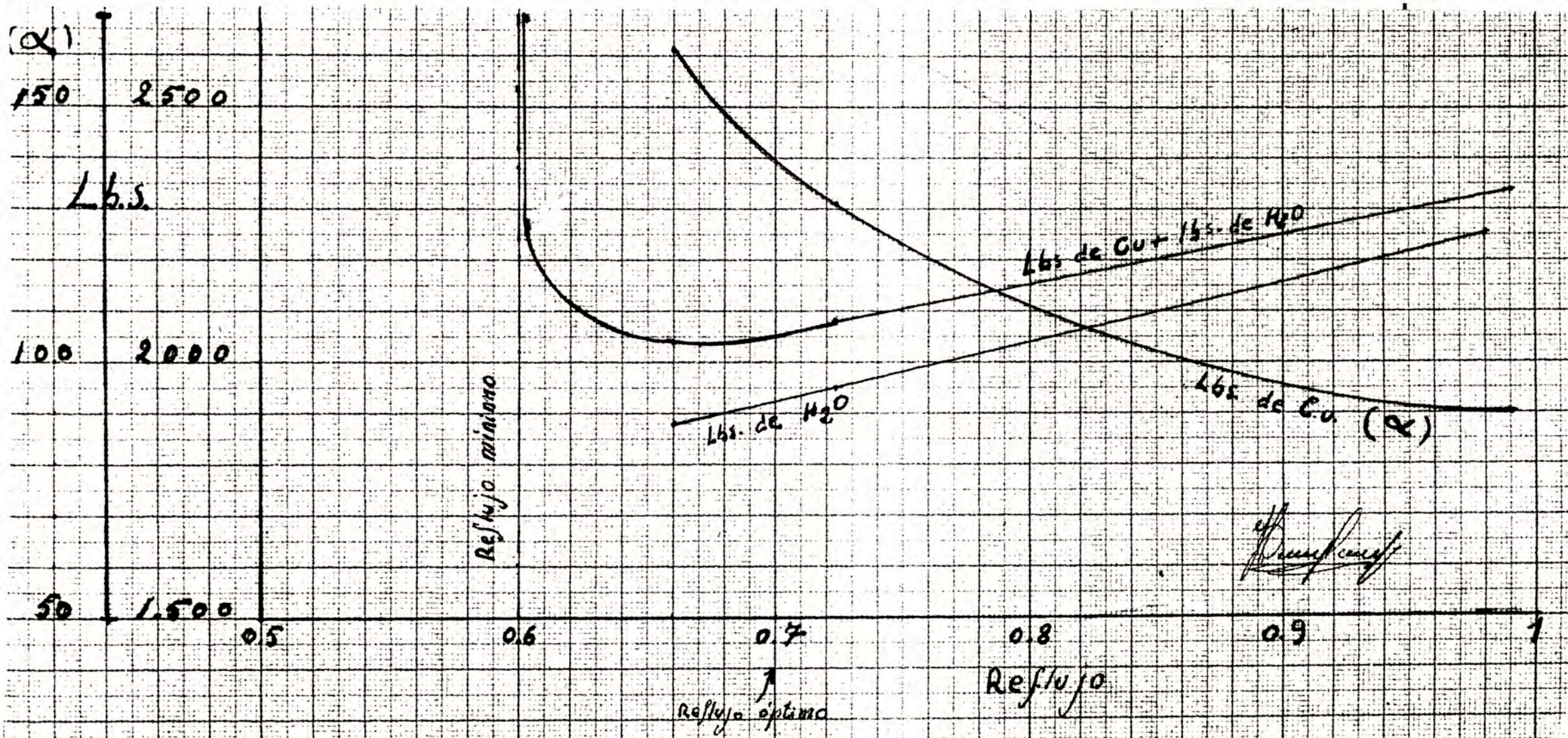
[Handwritten signature]

reflujo mínimo, obtenido en función de la fracción molecular del metanol al estado de vapor (Y_F), y que es igual a 0.6, corresponde un número ∞ de platos.

Con el objeto de observar la influencia del reflujo en el número de platos, hemos formado el siguiente cuadro, que contiene los valores del reflujo, y el número de platos teóricos y actuales.

O/P	Platos teóricos	Platos actuales
0.6	∞	∞
0.66	16	22.8
0.723	13	18.6
0.99	9	12.8
1.56	8	11.4
2.57	7	10
.	.	.
.	.	.
∞	6	8.56

Con esos valores hemos construido el diagrama adjunto, en donde se advierte claramente la variación del número de platos con el reflujo de la torre.



BALANCE DE MATERIA EN LA TORRE DE DESTILACION

La alimentación F es igual a 66.2 libras por hora
(2.64 moles).

A , es el producto

W , es el residuo.

$$F = A + W$$

$$2.64 = A + W \quad (\text{Balance del } CH_3OH) \text{ moles}$$

$$0.5 \times 2.64 = 0.948 A + 0.00 W$$

$$A = \frac{2.64 \times 0.5}{0.948} = 1.39 \text{ moles de producto}$$

$$W = 2.64 - 1.39 = 1.25 \text{ moles de residuo}$$

El balance de materia en libras es igual a:

(metanol)

$$66.2 \times 0.64 = 0.97 A + 0. W$$

$$D = 49.6 \text{ libras de producto}$$

$$W = 22.6 \text{ libras de residuo}$$

Cálculo de reflujo óptimo para la torre de destilación.

a) Volumen de los vapores asumiendo un reflujo igual a 0.66 moles por mol de producto.

Si 1 mol de producto provoca el regreso de 0.66 moles, en realidad el número de moles que se han vaporizado han sido $1 + 0.66 = 1.66$ moles y por 1.39 moles al producto se vaporizaron $1.39 \times 1.66 = 2.31$ moles

La temperatura de ebullición del producto y de los

vapores es 69°C , de acuerdo con el diagrama de composición y temperatura.

Los vapores a esa temperatura serán:

$$V = 2.31 \times 359 \frac{242}{273} = 1.045 \text{ pies cúbicos por hora.}$$

Siendo la velocidad de los gases 0.45 pies por segundo, tenemos que el área de la torre será:

$$\frac{1.045}{3600 \times 0.45} = 0.645 \text{ pies cuadrados}$$

Podemos asumir para la torre un diámetro de 1 pie, y considerando una distancia de 0.5 pies entre plato y plato, resulta la altura de la torre igual a

$$22.8 \times 0.5 = 11.4 \text{ pies}$$

Área lateral de la torre

$$\pi \cdot d \cdot h = 3.14 \times 1 \times 11.4 = 35.8 \text{ pies}^2$$

Área total de los platos

$$0.785 \times 22.8 = 17.9 \text{ pies}^2$$

Área total = $35.8 + 17.9 = 53.7$ pies cuadrados. Si consideramos que la columna se construye con planchas de cobre, con un peso de 3 libras por pie cuadrado; el peso de la torre será de: $53.7 \times 3 = 161.1$ libras.

Para elevar la temperatura en la columna de destilación se usan, ya lo hemos indicado anteriormente, los gases que salen del convertidor.

Determinaremos a continuación el agua necesaria pa

ra el condensador de los vapores de cabeza, de la columna de destilación, y poder así establecer un función del agua necesaria y del peso de la columna el refujo óptimo.

Cálculo de la cantidad de H₂O necesaria para la refrigeración

a) Calor de vaporización del (CH₃OH) 8.400 calorías por mol. o sea 15.100 B.T.U. por mol.

b) Calor latente de vaporización del H₂O 9.729 calorías por mol. o sea 17.400 B.t.u. por mol.

Asumimos el valor promedio de 16.250 B.T.U. por mol con el fin de obtener un margen de seguridad con el H₂O que empleamos, Consideramos que el agua sufre un aumento de temperatura de 20°F, de acuerdo con la fórmula.

$$Q = m Cp. \Delta t$$

$$16.252 \times 2.31 = m \times 1. \times 20$$

$$m = \frac{16.250 \times 2.31}{20} = 1880 \text{ libras de agua por hora}$$

hora serán necesarias para la refrigeración.

Es decir que con un refujo de 0.66, obtendremos una torre que pesa 161.1 libras y necesita 1.880 libras de agua por hora.

Pues bien, el refujo óptimo lo obtendremos, cuando el peso de la torre y del agua sea el mínimo necesario para obtener el alcohol metílico al 97% de concentración, lo que equivale a considerar un equipo del menor costo posible.

Menos presentado a continuación un cuadro con los distintos reflujos asumidos y el peso de la torre y del agua, resultantes.

a) Para el reflujo - 0.66

Peso de la columna	=	161.1 libras
Peso del agua	=	<u>1880.</u> "
Total		2041.1 libras

b) Para el reflujo 0.723

1)Peso de la columna	=	131.1 libras
2)Peso del agua	=	<u>1950.</u> "
Total		2081.1 libras

c)Para el reflujo 0.99

1)Peso de la columna		90 libras
2)Peso del agua		<u>2250</u> "
Total		2340 libras

d)Para el reflujo 1.56

1)Peso de la columna		93.9 Libras
2)Peso del agua		<u>2890.</u> "
Total		2983.9 libras

e)Para el reflujo 2.57

1)Peso de la columna		108.9 libras
2) Peso del agua		<u>4000.</u> "
Total		4108.9 libras

Con los datos anteriormente calculados hemos construido el diagrama adjunto, en el cual se advierten 3 curvas, correspondientes al peso del agua, al peso de la torre y al peso total de la torre en una hora de operación.

Del estudio del diagrama y teniendo en cuenta los posibles errores en el dibujo, consideramos que el reflujo óptimo es igual a 0.7, a lo que corresponde un peso de 141.3 libras para la torre y un consumo de 1.900 libras de agua por hora.

La altura de la torre de destilación será 10 pies y tendrá 1 pie de diámetro.

El número de platos teóricos será 14 y el número de platos actuales, 20.

La línea de rectificación que permite determinar el número de platos la construimos, calculando el valor de Y, punto donde la línea de rectificación corta al eje de ordenadas en el diagrama de equilibrio. El valor de Y está dado por la ecuación:

$$Y = \frac{X D K}{R + 1} = \frac{0.948}{0.7 + 1} = 0.555$$

X = fracción molar del producto.

R = Reflujo óptimo

La moto-bomba que eleva el agua de refrigeración hasta el condensador tendrá una capacidad de 5 G.P.M., con una potencia del motor de 1/3 HP

El diámetro de descarga será 1 1/2" y el de succion 2 pulgadas.

Número de unidades (2).

La bomba puede ser adquirida en la GOULDS PUMPS. INC NUEVA YORK.

De la columna de destilación el producto es almacenado en un depósito, de donde se lleva al mercado.

El producto es de 43.6 libras de alcohol metílico al 97%.

$43.6 \times 24 = 1.050$ libras por 24 horas.

O sea 476 kilogramos por día de alcohol metílico

O 172 toneladas anuales.

PLANTA DE VAPOR

La planta de vapor consta de un caldero que trabaja al 100 lbs por pulgada cuadrada (manométricas), del tipo de tubos de agua.

El caldero es automático y viene completamente equipado para una marcha continua, el combustible usado es el carbón de Anco y Galgado. Este caldero puede ser adquirido en la STEAMASTER AUTOMATIC BOILER CO. LOS ANGELES, CALIFORNIA.

Los moles de vapor que se consume en la planta son 36 moles para la conversión del CO y 3.55 en el gasógeno.

Se puede asumir un consumo de 45 moles por hora de vapor de agua.

El agua de alimentación del caldero, proviene del pre-calentador y del ablandador, ingresando a una temperatura de 170°F aproximadamente.

Calor necesario para vaporizar el agua:

1) Calor sensible del agua.

$$45 \times 18 (212-170) \times 1 = 116000 \text{ B.T.U.}$$

2) Calor latente de vaporización

$$a) 212^{\circ}\text{F} \rightarrow 970.3 = H$$

Luego

$$Q_2 = 45 \times 18 \times 970.3 = 785.000 \text{ B.t.u.}$$

Calor sensible.

100 lbs por pulgada cuadrada (manométricas)

- 338°F , $C_p = 8.4$

$$Q_3 = 45 \times 8.4 (338-212) = 47.500 \text{ B.t.u.}$$

$$\text{Total } Q_1 + Q_2 + Q_3 = 948.500 \text{ B.t.u. per hora}$$

Ahora bien, como el combustible usado es la antracita de Ancos y Galgada, que tiene un poder calorífico de:

13.066 B.t.u. por libra, tenemos que la cantidad de carbón necesaria será:

$$\frac{948.500}{13.066} = 103 \text{ libras de carbón per hora}$$

O sea

2500 libras de carbón per día.

La potencia del caldero será de

$$\frac{948.500}{33.479} = 27.5 \text{ HP}$$

ya que 1 PH = 33.479 B.t.u./hora

asumiremos un caldero que tenga 35 HP.

La bomba para el agua de alimentación del caldero será de 1/4 HP.

La dimensiones del caldero instalado son:

Ancho 92 pulgadas.

Alto 152 pulgadas

Largo 110 pulgadas.

—————

CONSUMO TOTAL DE AGUA

a) Enfriador para el gas de agua que sale del gasógeno	1460 libras/hora
b) Torre de lavado para el gas de agua	2750 libras/hora
c) Enfriador del gas convertido	2900 libras/hora
d) Enfriamiento del sistema de compresión	20 G.P.M.
e) Enfriamiento del condensado de la torre de destilación	1900 libras/hora
f) Absorción del CO ₂ =	50 G.P.M.

El agua utilizada en el enfriador de los gases que salen del gasógeno es utilizada en el caldero.

El agua empleada en las compresoras para mantener constante la temperatura, es llevada al reservorio de agua de la planta, igual sucede con el agua utilizada para enfriar los gases convertidos.

El agua utilizada para la absorción del CO₂ se emplea para refrigerar los gases que salen del sistema de síntesis.

La cantidad total de agua empleada será:

a)	175	GPH
b)	83	"
c)	35	"
d)	1.200	"
e)	228	"
	<u>3.000</u>	
	4.671	GPH

Asumiendo gastos necesarios para la limpieza de la fábrica, servicios higiénicos, equipos contra incendios, podemos asumir un gasto de agua igual a 8.000 GPH.

o sea de $8000 \times 24 = 192.000$ galones
de agua por día

El agua utilizada en la planta, para la refrigeración, en el caldero, y en general para servicios especiales es previamente tratado por un ablandador de agua, que emplea resina con una capacidad de 10000 GPH.

Este ablandador puede ser de manufactura nacional, o adquirida en la "GRAVER WATER CONDITIONING Co. de N.Y."

CONSUMO DE ENERGIA ELECTRICA

1) Potencia del motor de la bomba para la refrigeración del gas de agua = $1/4$ Hp.

2) Ventilador = $1/2$ HP

3) Potencia del motor de la bomba para la torre de lavado = $1/4$ HP.

4) Potencia de la bomba rotativa que impulsa los gases a la torre de conversión del (CO) = 12 HP.

5) Potencia del motor para el agua de la torre de enfriamiento = $1/4$ HP.

6) Potencia del motor para la bomba de la torre de absorción $1.1/2$ HP.

7) Potencia de la compresora de 6 etapas = 100 HP.

8) Potencia de la compresora de 5 etapas = 14 HP.

9) Compresora recirculadora = 2 HP.

10) Potencia del motor de la bomba que alimenta el agua a las compresoras = $1/2$ HP.

11) Potencia del motor para la bomba que alimenta a la torre de destilación el agua de refrigeración = $1/3$ HP.

12) Potencia del motor de la bomba de abastecimiento = 10 HP.

Total 140.8 HP.

Asumiendo un factor de seguridad para otros usos, de caracteres imprevistos, y alumbrado, igual a 50%.

- 131 -

$$170.8 \times 1.5 = 240 \text{ HP.}$$

$$240 \times 0.746 = 178 \text{ Kw/hora.}$$

$$1 \quad 178 \times 24 = 4.300 \text{ Kw} - 24 \text{ horas.}$$

Consideramos un valor de \$ 0.05 por Kw.

$$4.300 \times 0.05 = \$ 215.00 \text{ por día.}$$

COSTO DEL EQUIPO E INSTALACIONES

Los precios en globo, que a continuación vamos a insertar, corresponden al año 1950, y no ha podido detallarse el valor de cada maquinaria, en razón de ser materialmente imposible obtener de las fábricas americanas y europeas, precios de dichas maquinarias de acuerdo con las característi-
cas señaladas y para el uso indicado. En el presente proyecte se nos ha enviado precios que correspondían a maquinarias de mayores o menores dimensiones. Sin embargo, la Celanese Chemical Corp. la Girdler Corp., la Gouglas Pumps, la American Blower, la WESTERN SUPPLY Co., la NORWALK COMPANY INC, la O.G. KELLEY e Company, han tenido la gentileza de proporcionarnos folletos y precios, sobre maquinaria similar a la empleada en este proyecto, así como también los profesionales peruanos que tienen experiencia con la maquinaria empleada en plantas que utilizan elevadas presiones, por ejemplo, en la síntesis del amoníaco, que ha sido investigado por la Corporación del Santa.

Ha sido pues, reuniendo precios dispersos que hemos determinado el costo de los diferentes departamentos de la planta, obteniendo un precio total que coincide con el enviado por la CELANESE CHEMICALS, para una planta de metanol sintético con una producción de 1/2 tonelada métrica por día.

Los precios son en dólares de E.E. U.U. de Norteamérica.

1) DEPARTAMENTO PARA LA PRODUCCION DEL GAS DE AGUA.

Comprende:

a) Equipo de manipuleo para la antracita y las cenizas.

b) 2 gasógenos totalmente equipados.

c) Instalaciones necesarias:

Costo: 5.000 dólares.

2) DEPARTAMENTO DE ENFRIAMIENTO Y LAVADO.

Comprende:

a) Enfriador de los gases.

b) Ventilador (2)

c) Torre de lavado (2).

d) Instalaciones necesarias.

e) Recipiente del gas de agua.

Costo: 5.500 dólares.

3) DEPARTAMENTO DE CONVERSION DEL GAS DE AGUA

a) Bombas rotativas (2)

b) Saturador

c) Intercambiadores de calor (2)

d) Convertidor

e) Instalaciones necesarias.

f) Torre de lavado

g) Recipiente para el gas convertido

Costo: 5.100 dólares.

4) DEPARTAMENTO DE COMPRESION, PURIFICACION Y SINTESIS

- a) Compresora de 6 etapas
 - b) Compresora de 5 etapas
 - c) Convertidor de metanol.
 - d) Precalentadores.
 - e) Torre de destilación
 - f) Instalaciones necesarias
- Costo: 32.000 dólares.

5) ABASTECIMIENTO Y DISTRIBUCION

- 1) Ablandador de agua.
- Tanques de almacenamiento
- Bombas
- Costo: 6.000 dólares.

Bajo el rubro de instalaciones necesarias, están consideradas, la tuberías, accesorios, sistemas de control, alumbrado, válvulas, etc.

- 1) Caldero con todos sus accesorios = 2.000 dólares

El Edificio de la planta tiene un costo de 10.000 dólares.

ESTUDIO ECONOMICO

Terreno = 5.000 m². \$ 50.000

1 m² = \$ 10.00

Instalaciones

1) Producción de gas	= 5.000
2) Enfriamiento y Lavado	= 5.500
3) Conversión	= 5.100
4) Síntesis y destilación	= 32.000
5) Abastecimiento y distribución	= 6.000
6) Caldero	= 2.000
7) Edificio	= <u>10.000</u>
Total General	65.600

25% per fletes, seguro y derechos 16.400

Suma 82.000

10% impuestos 8.200

Total **90.200 dólares**

Considerando a \$ 15.60 el dólar

90.200 x 15.60 = \$ 1'420.000

El activo fijo será igual a:

\$ 1'420.000

50.000

1'470.000 de Soles oro.

Gastos de personal al día

1) Ingeniero Químico	\$	75.
2) Químico	"	25
3) 2 ayudantes @ 20 c/u	"	40

Obreros

9 obreros (3 per turno)		
\$ 10.00 c/u	"	<u>90</u>
Jornales y salarios	"	230
25% leyes sociales	"	<u>57.50</u>
Total	"	287.50

Gastos de Operaciones

1) Antracita \$ 2.50 per ton.	90.00
2) Agua	71.00
3) Fuerza eléctrica	215.00
4) Sueldos y jornales	287.50
5) Interés sobre el Capital	300.00
6) Material y generales	<u>100.00</u>
	1063,50
7) Imprevistos 0.5%	<u>5.32</u>
Total	1.068.82

Amortizaciones al Año

2% Edificios \$ 200	\$ 2.120
5% Maquinarias \$ 2.780	<u>43.500</u>
Total	45.620

Y por día será de \$ 121.

El capital de trabajo (base 90 días de operación)
 $1.068,82 \times 90 = 96.193,80$

Capital Social de la Empresa

1) Activo fijo	\$ 1'470.000
2) Capital de trabajo	96.193,80
3) Inversiones generales	<u>9.000</u>
Capital Social	1'575.193.80

EL COSTO DE PRODUCCION AL DIA DE LOS 476 KILOGRAMOS DE META-
NOL AL 97% es de: \$ 1.068,82

El precio de venta será de \$ 1.560.

Utilidad bruta \$ 491.18

Utilidad neta $491,18 - 121 = \$ 370,18$

Costo por Libro

La densidad del producto es, de acuerdo con la tabla 134, pag. 448 del Manual de Perry, igual a 0.8186.

$$0.8166 \times 62,43 = 51 \text{ libras} \\ \text{pie cúbico}$$

Por consiguiente, la cantidad de litros producidos será igual a:

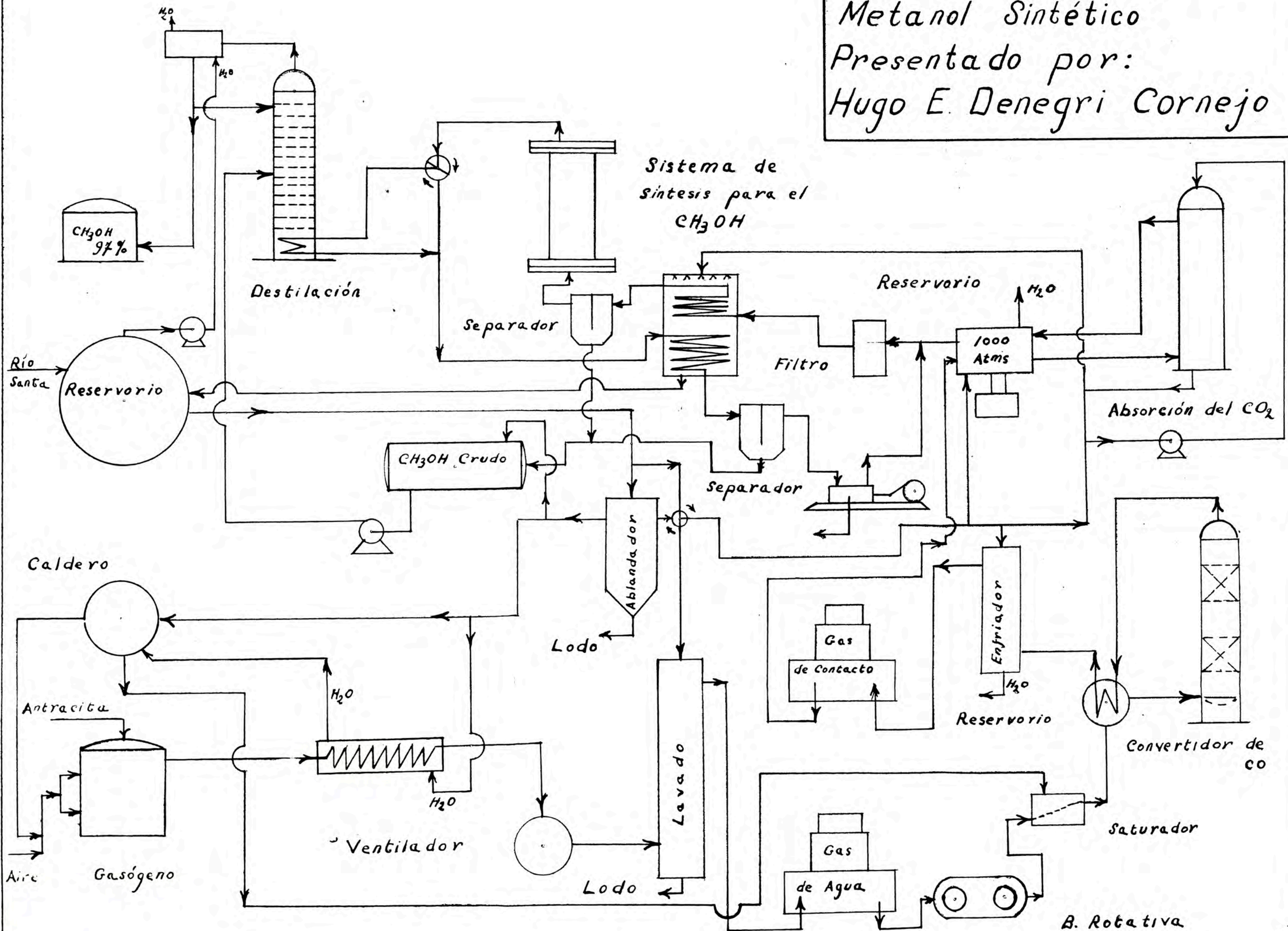
$$\frac{476 \times 2,2 \times 7,48 \times 3,78}{51} = 570 \text{ litros de metanol.}$$

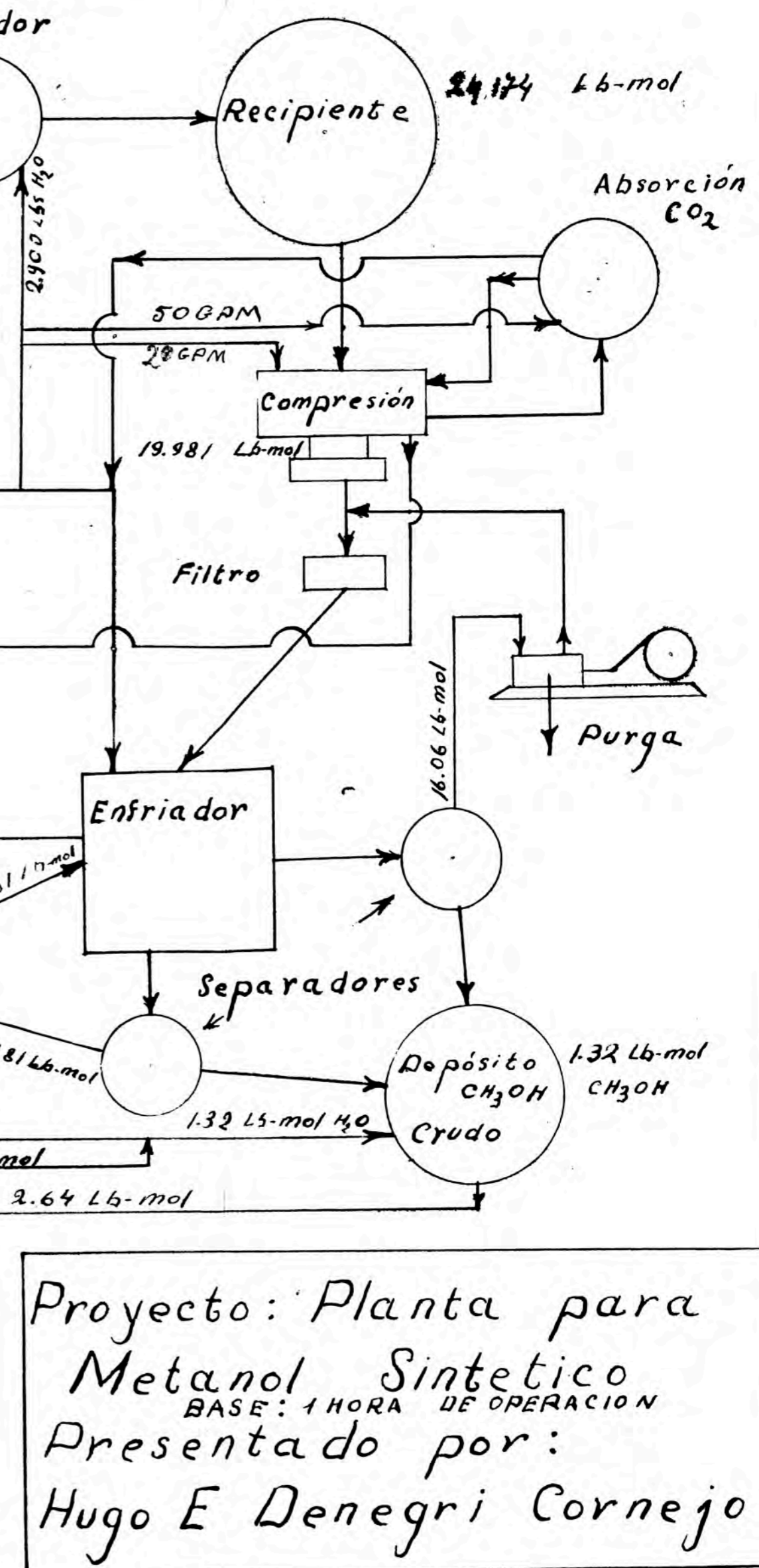
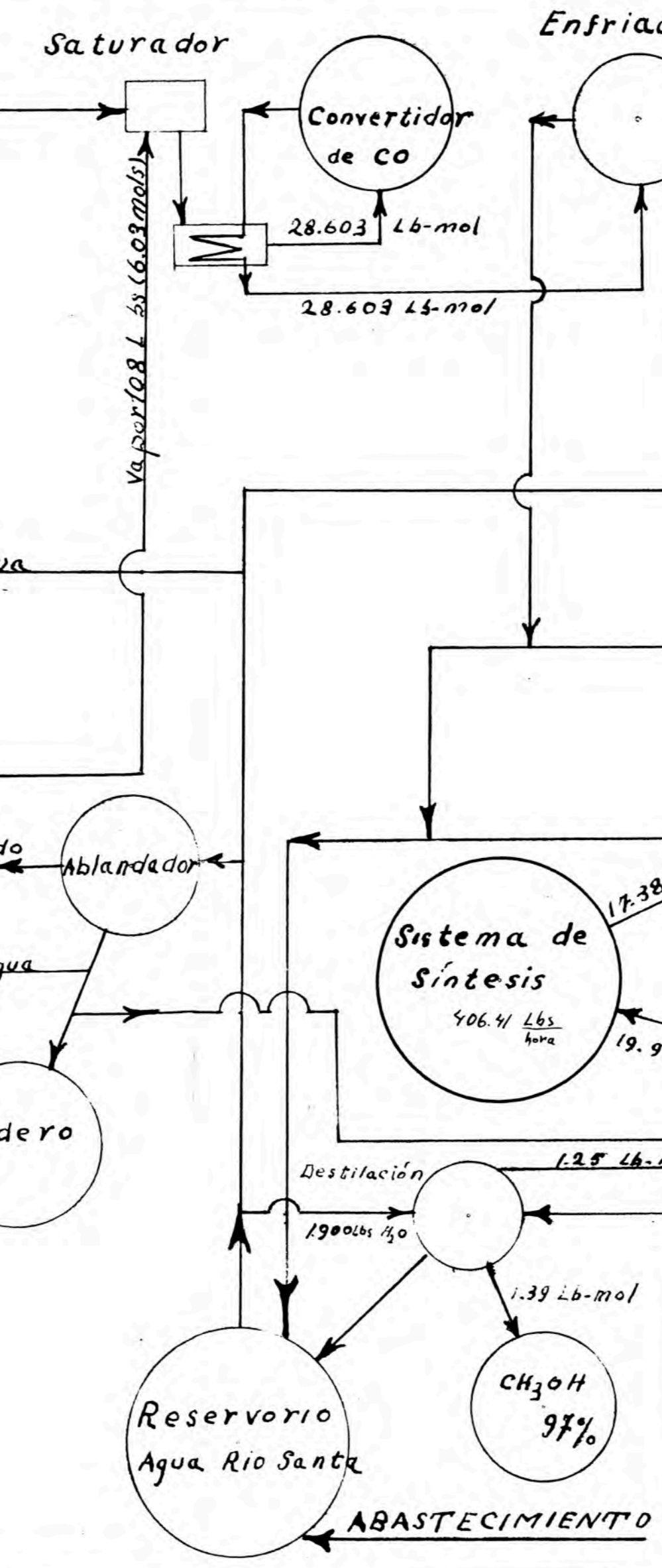
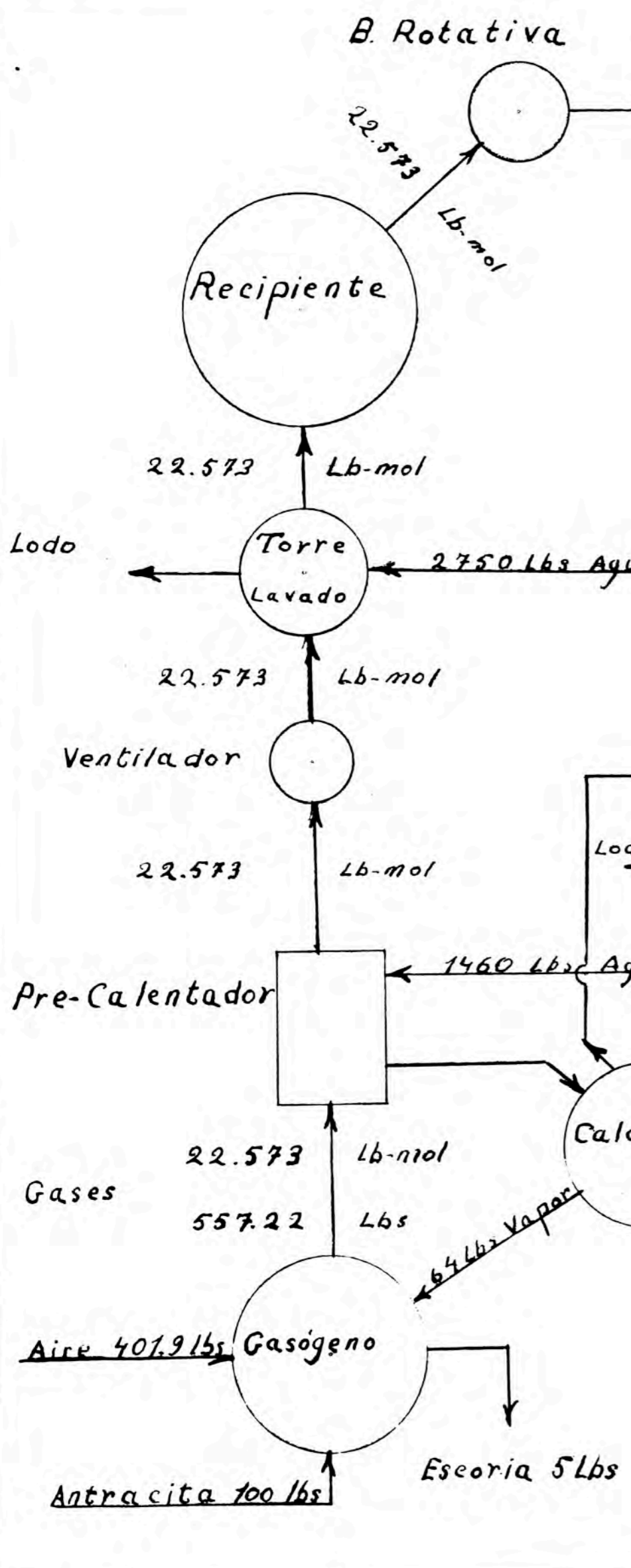
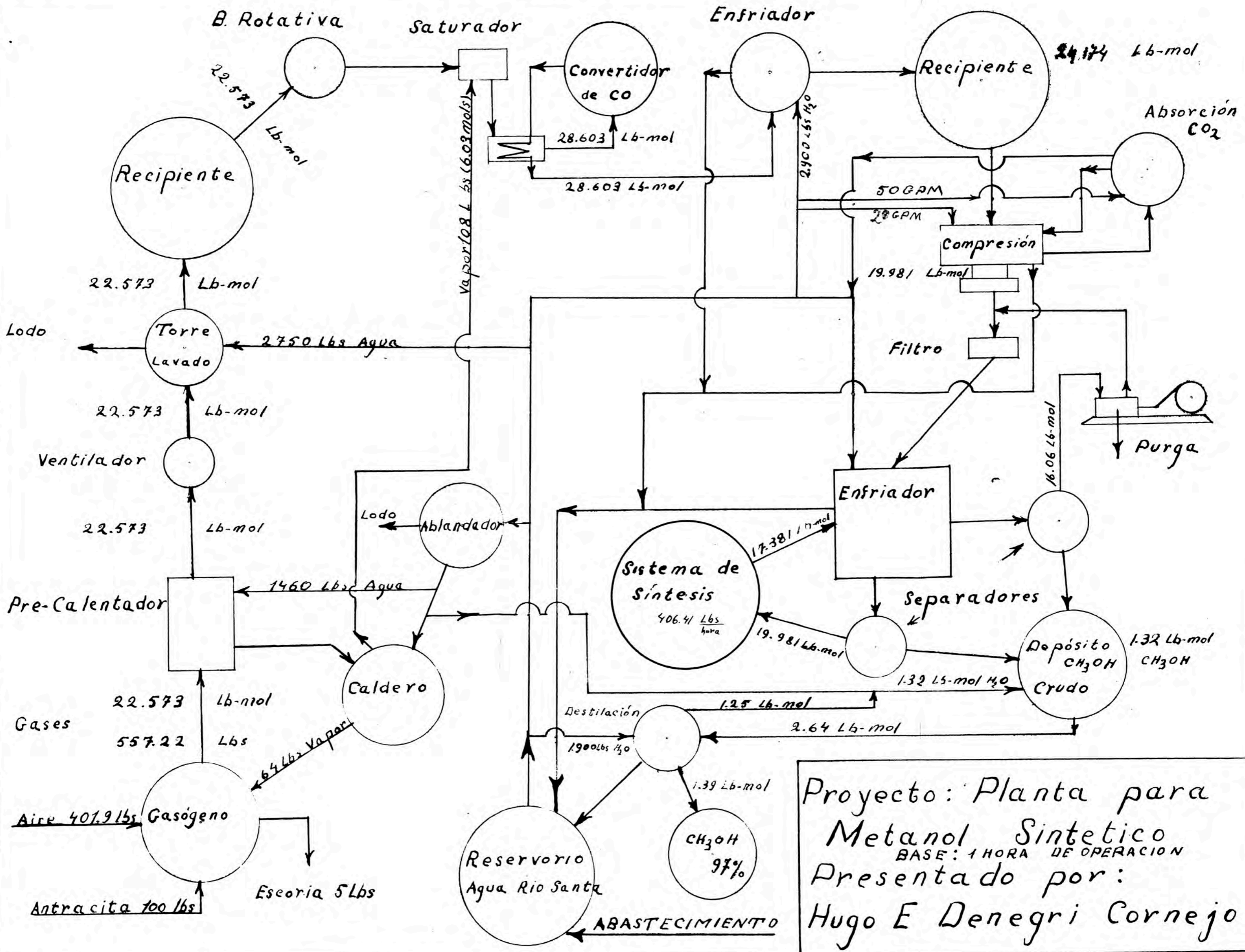
El precio por litro tendrá un valor de:

$$\frac{1.560}{570} = 2.730$$

Asumamos el precio de 2.80 soles por litro de producto.

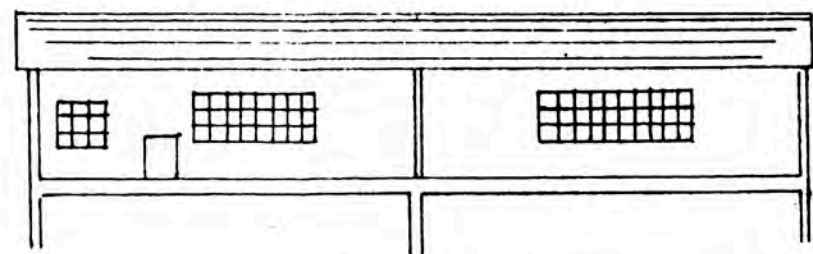
Proyecto: Planta para
Metanol Sintético
Presentado por:
Hugo E. Denegri Cornejo



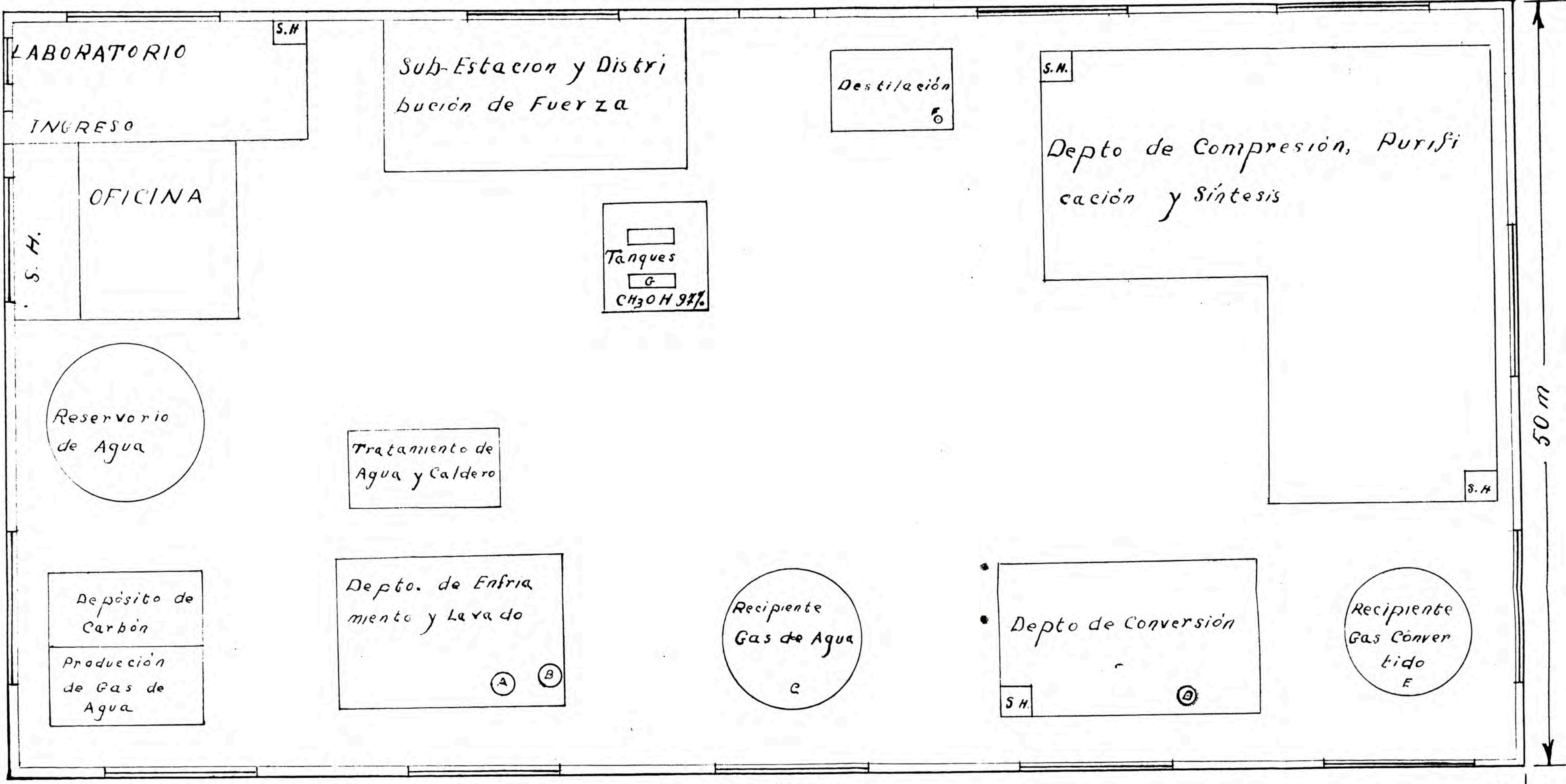


SECCION AB

1:500



A



50 m

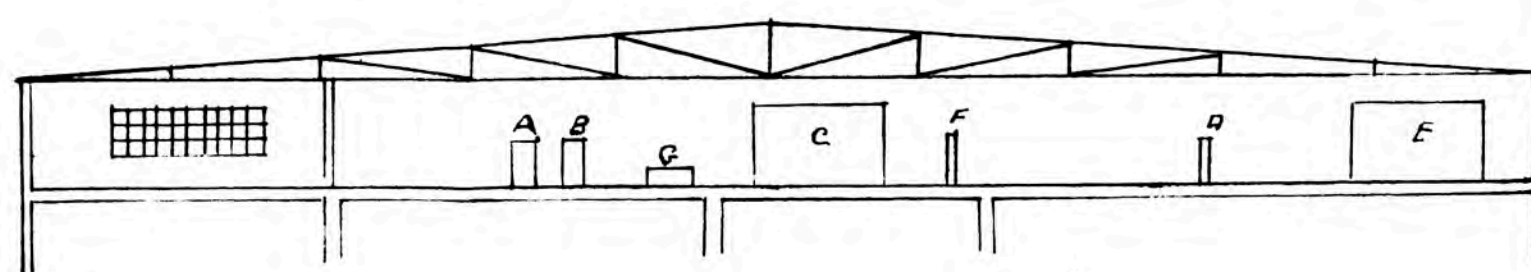
100 m

B

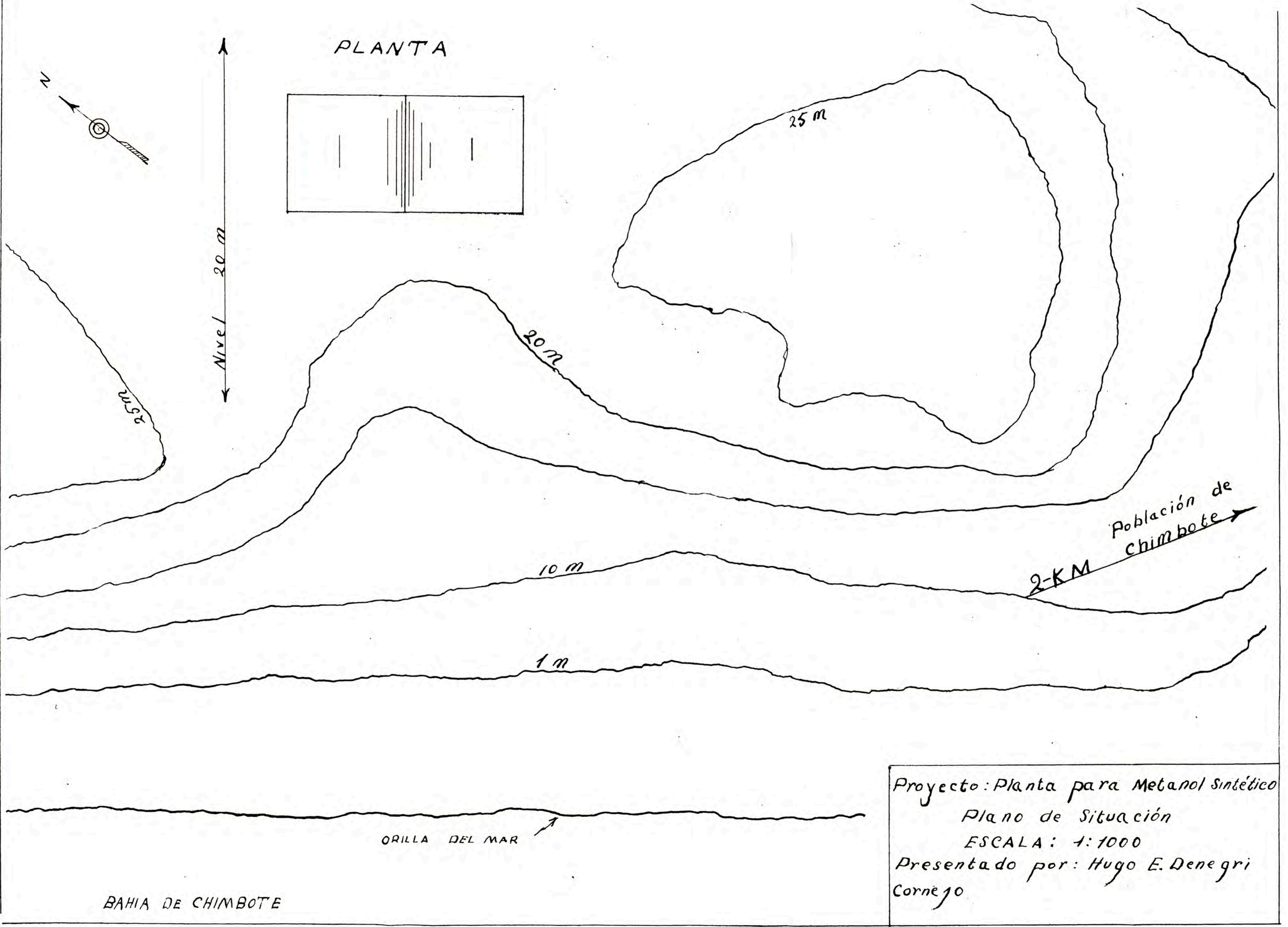
C

SECCION BC

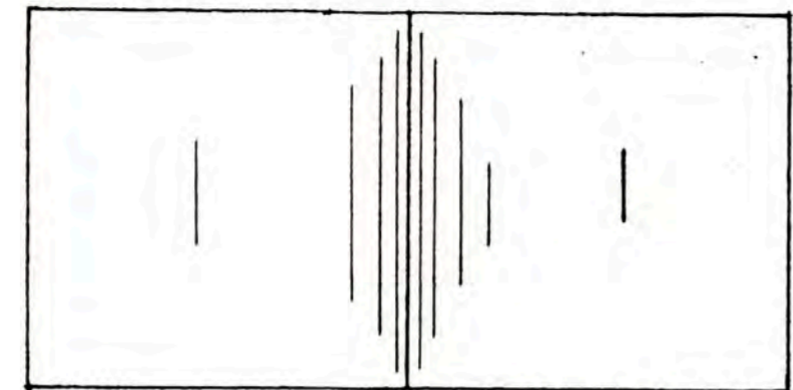
1:500



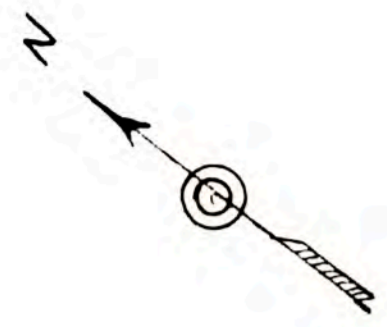
Proyecto: Planta para Metanol sintético
 PLANO GENERAL
 ESCALA: 1:200
 Presentado por: Hugo E Denegri
 Cornejo



PLANTA



Nivel 20 m



25 m

20 m

10 m

1 m

Población de Chimbote

2-KM

ORILLA DEL MAR

BAHIA DE CHIMBOTE

Proyecto: Planta para Metanol Sintético
Plano de Situación
ESCALA: 1:1000
Presentado por: Hugo E. Denecri
Cornejo

ORGANIZACION DE LA SEGURIDAD INDUSTRIAL

El Ingeniero Químico que tenga a su cargo esta planta, deberá tener presente todas las disposiciones oficiales relativas a la seguridad e higiene industrial, asumir la dirección de estas actividades, y fomentar también la cooperación de todo el personal, para obtener y mantener el cumplimiento estricto de las normas de seguridad e higiene industrial.

Con este fin, y para mantener la adecuada protección contra riesgos especiales que amenacen la salud de los trabajadores, se adoptarán las siguientes medidas:

a) Los desechos y desperdicios no se acumulen en los lugares de trabajo, creando así un riesgo para la salud;

b) La superficie y la altura de los locales donde se trabaje sean suficientes para impedir la aglomeración de trabajadores, maquinaria, material o productos;

c) Se disponga de alumbrado adecuado y adaptado a las necesidades del caso, ya sea natural, artificial o de ambas clases;

d) Se mantengan condiciones atmosféricas convenientes para evitar una cantidad insuficiente de aire, el aire viciado, las corrientes de aire peligrosas, la humedad, el calor o el frío excesivos, las variaciones bruscas de temperatura y los olores desagradables;

e) Se disponga de instalaciones sanitarias, agua

potable y lavados en número suficiente y en condiciones higiénicas, bien situados y mantenidos en estado de limpieza y buen funcionamiento;

f) Se tomen medidas para eliminar o reducir en todo lo posible el ruido y las trepidaciones de carácter nocivo para la salud de los trabajadores.

Con objeto de reducir los riesgos para la salud de los trabajadores se deberían adoptar todas las medidas apropiadas y factibles para:

a) Promover la sustitución de sustancias peligrosas por otras inocuas o menos nocivas.

b) Impedir el desprendimiento de sustancias nocivas.

c) Ejecutar los trabajos peligrosos en locales o edificios separados en los que esté ocupado un número mínimo de trabajadores.

d) Ejecutar los trabajos peligrosos en un recinto cerrado para evitar el contacto personal con sustancias nocivas y el desprendimiento, en la atmósfera de los locales, de polvo, gas, fibras, nieblas o vapores, en cantidades que pueden constituir un peligro para la salud.

e) Eliminar en su punto de origen, o en un lugar próximo a éste, mediante aparatos mecánicos de evacuación o de ventilación o mediante cualesquiera otros sistemas apropiados, el polvo, el humo, el gas, las fibras, las nieblas,

o los vapores de sustancias nocivas, cuando no sea posible evitar la exposición a estas sustancias por uno o más de los procedimientos indicados en los incisos a) á d) de este apartado.

f) Proveer a los trabajadores de la ropa y el equipo individual necesario para protegerlos contra los efectos de los agentes nocivos cuando las demás medidas destinadas a eliminar los riesgos presenten inconvenientes de orden práctico o no garanticen la suficiente protección, e instruirlos sobre el modo de utilizarlos; la ropa de protección y el equipo individual deberían ser facilitados por el empleador y limpiados a su costa cuando dicha ropa y dicho equipo sean utilizados exclusivamente para el trabajo.

Por último, los contratistas, arquitectos y empleadores deberán realizar las instalaciones de los equipos, establecer la disposición de los edificios, y la protección de máquinas, aparatos, recipientes y el empaquetamiento de sustancias nocivas, inflamables y explosivas, con miras a una adecuada protección para sus trabajadores.

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

- 1.- Manual del Ingeniero Químico por HUTTE.
- 2.- Chemicals Engineers' Handbook por JOHN H. PERRY.
- 3.- Elements of Chemical Engineering.- Por W. BADGER y W. McCABE.
- 4.- The Chemical Process Industries por R.H. SHREVE
- 5.- Unit Processes in Organic Synthesis por P.H. GROGGINS
- 6.- Principles of Chemical Engineering por W. WALKER, W. LEWIS, W.H. McADAMS y E.R. GILLILAND.
- 7.- Físico-Química.- GETMAN y DANIELS
- 8.- Industrial Chemical Calculations por: O.A. HOUGEN y K.M. WATSON.
- 9.- The Chemistry of Organic Compounds. por: J.B. CONANT y A.H. BLATT.
- 10.- Physical Chemistry.- por: E.B. MILLARD.
- 11.- Colección Moderna de Conocimientos Universales.- Tomo No.8.
- 12.- Tratado sobre la Industria de la Destilación de la Leña y sus derivados por: JUAN A. YANTORNO.
- 13.- Reglamento.- Tipo de Seguridad, de la Oficina Internacional de Trabajo.
- 14.- Análisis Químico Cuantitativo por H. WILLARD y H. FURMAN.
- 15.- Química Orgánica, por: IGNACIO PUIG.

- 16.- Química General Aplicada por LUIS POSTIGO
- 17.- El Mundo en la Retorta por HANS-JOACHIM-FLECHTMER.
- 18.- Tratado de Estequiometría por: P. NYLEN y N. WIGREN.
- 19.- Catálisis and its Industrial Applications. Por: E.
JOELIND.
- 20.- Catálisis in Organic Chemistry por P. SABATIER.
- 21.- Catálisis in Industrial Chemistry por G. HENDERSON.
- 22.- Catálisis. Por: FALK. K. GEORGE.
- 23.- Chemical Engineering Thermodynamics. Por: DODGE.
- 24.- Absorption and Extracción. Por: SHERWOOD.

A MANERA DE EPILOGO

Para concluir este modesto trabajo, que acusa todau vía errores e inexperiencia, quiero agregar las dos alocucioo nes radiales que por honroso encargo, primero del alumnado del Departamento de Ingeniería Química, y después de todo el alumnado que egresaba de la Escuela Nacional de Ingenieros, pronuncié en los meses de Mayo y Noviembre respectivamente, el año 1949. Estas dos alocuciones, si bien son un timbre de orgullo para el autor, deben serlo también para los estud iantes del Departamento de Ingeniería Química, ya que fué u no de ellos el que levantó su voz, por derecho propio, para revelar al país, que paralelamente a la adquisición de los con nocimientos técnicos, el alumnado de la Escuela Nacional de Ingenieros, capta la noción exacta de los problemas económio cos y sociales que afectan a las diversas naciones del globo y en particular los que incumben a su patria.

Ambas alocuciones son una síntesis apretada de los temas cuyo desarrollo hubiera ocupado de 6 á 10 páginas, per o que debido al brevísimo lapso ^{de tiempo} que nos proporcionaban en las radioemisoras, se redujeron a 2 páginas, aproximam ente, cada una.

No es extraño por eso la posición que toma el alumnado de la Escuela de Ingenieros frente a cualquier si-

tuación estudiantil, Siempre ha sabido imponer en ellas, con una gran elevación de espíritu, y con una gran abnegación, las soluciones que, la dignidad de la Escuela Nacional de Ingenieros, el respeto a sus maestros y la lógica, aconsejaban.

De más está señalar, que todo ello lo debemos a la obra inteligente y metódica de aquellos maestros y amigos, que por espacio de 5 años los hemos visto oficiiar como sacerdotes a cuyas evocaciones descendía, transfigurado en idea, con sus fulgores y misterios, el infinito del universo para dejarse consumir por la inteligencia sedienta de verdad y el corazón sediento de bien.

Alocución pronunciada por Radio América, en el mes de Mayo de 1949.

RADIOESCUCHAS

El Departamento de Ingeniería Química, colaborando con la Asociación de Centros de la Escuela Nacional de Ingenieros en la organización de la fiesta anual del "Cachimbo de Ingeniería", me ha conferido el honor de tomar la palabra en esta audición para señalar a grandes rasgos cómo las investigaciones realizadas en el campo de la química, han contribuido al progreso y al bienestar de la humanidad.

En esta forma queremos demostrar que si los Alumnos de la Escuela Nacional de Ingenieros saben organizar fiestar y divertirse, en ningún momento olvidan la carrera técnico-científica que estudian, la cual ha de estar siempre al servicio de la cultura y del desarrollo industrial de su país.

Desde hace más de medio siglo, innumerables ingenieros, investigadores, y organizadores, trabajan contra el azar, contra la fuerza de los tesoros naturales y contra el poderío adquirido por herencia.

El Ingeniero químico, reemplazando al misterioso alquimista de la época medioeval, ha levantado fábricas de proporciones gigantescas en las cuales, utilizando presiones y temperaturas fabulosas, transforma el producto natural en

elementos indispensables para la Industria y el trabajo, lo-
grando así que el factor principal del crédito mundial sea
el rendimiento y no la suerte.

Nadie discute ya, el valor de los abonos sintéti-
cos en los que la cal, el fósforo, el potasio y el nitróge-
no, a la vez que constituyen los elementos básicos para la
nutrición de las plantas, aumentan el rendimiento del suelo.
El nitrógeno extraído hasta ayer del salitre, es obtenido
hoy del aire bajo la forma de amoníaco.

El azúcar, ayer artículo de lujo para las naciones
que no la producían, se encuentra hoy al alcance de las cla-
ses menesterosas. El Ingeniero químico la extrae no solamen-
te de la caña sino también de la remolacha y del carbón. I-
gualmente ha seguido destruyendo todos los privilegios de
las clases poderosas, proporcionando para pobres y ricos,
desde la mantequilla hasta sedas, perfumes y productos de be-
llera.

La madera utilizada como fuente de calor es hoy el
arcé mágica de la cual se extraen los carburantes, la mate-
ria prima textil, y los productos básicos de la industria
química; allí están el alquitrán vegetal y las resinas de ma-
dera; allí están el lysol, la creolina, la creosota y el for-
sol, desinfectantes de primer orden; allí están el vinagre,
la acetona, el alcohol de madera y el índigo sintético, to-
dos ellos productos de utilización industrial; allí están

los remedios como la aspirina, la antipirina, la fenacetina. alcanzando por último, la madera, la cumbre de su valorización, cuando se obtuvo de ella la celulosa y la seda artificial.

Y así como el Ingeniero Químico aprendió a transformar la madera en vestidos, aprendió también a obtener la lana sin ovejas; presentando al mercado mundial el "Lanital" que proviene de la leche descremada y es una fibra que puede ser tejida e hilada como la lana natural. Pero fué más allá, sumergió el cuero de la oveja en caldos de cultivo y obtuvo de ella lana en mayor cantidad y con mayor rapidez. Es decir, una oveja muerta puede rendir más que un animal vivo.

Con relación al caucho convertido por la vulcanización en materia prima básica para la industria; sirvió éste de aceite para aventureros sin escrúpulos, poseídos por el afán de lucro que aniquilaron poblaciones enteras como las que había en las regiones del Putumayo, Beni, Acre y el Congo, en donde se percibe aún el olor a caucho y sangre. Otros, los colonizadores, transformaron los terrenos pantanosos en los que se desarrolla el caucho en gigantescas ciudades como Singapur y Medan. Pero si los primeros llevaron la desolación y la muerte, los segundos crearon el monopolio mejor defendido por la naturaleza, entrañando el peligro de la guerra que provoca todo monopolio. Sin embargo, la amenaza fué suprimida y la destrucción detenida. El ingeniero químico

presentó, tras arduos años de investigaciones, el caucho sintético de buna, el caucho obtenido de la sal y del carbón, en reemplazo del caucho de sangre.

Alguien ha llamado al ingeniero químico encerrado en sus fábricas, "el mago del mundo moderno". Disculpádmelo esta franqueza. No creo que exagere quien así lo ha llamado; pues de un grano de trigo, por medio de procesos de Síntesis obtiene desde almidón, pan, jabón, aceite, fuegos artificiales, pinturas, barnices, alimento para el ganado, azúcar, confites, jarabes, hasta los caldos de cultivo donde se desarrolla el hongo que produce la penicilina.

La ciencia señores, con mayor eficacia que los mejores oradores y filósofos idealistas, nivela diferencias haciendo desaparecer odios y envidias; la ciencia más segura que los políticos y diplomáticos labora al mismo tiempo, por la paz y el progreso; la ciencia más poderosa que los ejércitos, que los trusts Bancarios, ha quebrado monopolios que significaban poder para el multimillonario, poderío para su país, poderío de un continente sobre otro, monopolios que predicaban la destrucción del producto natural para mantener su situación privilegiada.

Es así como la química, rama de la ciencia, desarrollada por técnicos, investigadores e ingenieros, entre los cuales se encuentran los profesionales peruanos, contribuye al progreso y al bienestar de la especie humana. Sus

impulsores realizan una labor sin publicidad, llenos de abnegación, cuya recompensa quizás sea por ahora, la justicia tardía pero evidente del porvenir.

Alcusión pronunciada por Radio Colonial, en el mes de noviembre de 1949.

RADIOESCUCHAS

Los nuevos profesionales que egresan este año de la Escuela Nacional de Ingenieros, me han dispensado el honor de hacerme intérprete suyo. Honor muy alto sin duda, pero para mí casi imposible de llenar debidamente al pretender traducir en conceptos los sentimientos más nobles de una generación; introducir el análisis en lo que nunca pudo analizarse, en el entusiasmo, transformar el calor que se irradia del corazón de una colectividad en el éter luminoso de las ideas, para dar a entender que en el Perú surgen juventudes con otros alicentos y mayores bríos, dispuestas a cristalizar las benditas esperanzas de mañana.

Al comenzar los estudios profesionales nos impusimos un programa de ardua labor que hemos cumplido con altura y energía, logrando así culminar otra etapa de nuestra vida, alcanzada únicamente por esta fuerza de integración que tienen las ideas cuando están vigerizadas por la fe en un gran principio, ¡el trabajo!

Principio, que coloca hoy día en nuestras manos el prestigio de una Institución y el porvenir de nuestra patria.

Seamos nosotros, los INGENIEROS, los llamados a la labor directamente sobre el territorio nacional; tonificaremos

nuestro suelo que alimenta todas las especies vegetales y animales que ha producido la savia del planeta; buscaremos en el subsuelo aquellos lógos de oro negro y todos los metales que ha cuajado la luz solar en la infinidad de los siglos; transformaremos nuestros productos naturales en elementos indispensables para la industria y el trabajo; arrojaremos al espacio en audaces monumentos, construcciones que serán el orgullo de nuestra generación; cubriremos el territorio con alfombras de brea y asfalto por donde marchará incontenible el progreso; rectificaremos la caudal de los ríos para llevarlos a través de los Andes, a la llanura árida en donde las tierras calcinadas por el sol murieron de sed.

Cooperaremos en esta forma con todas las fuerzas vivas de la nación y estaremos al servicio de un Estado que tenga por norma acabar para siempre con las facciones y los facciosos, las demagogias y los demagogos, la política de ambición y los políticos de la intriga, que hicieron de nosotros un pueblo que arrastraba la ironía de su miseria sobre un territorio de riqueza legendaria; que desarrollaron una burocracia que solo sabía disputarse entre los escándalos de la intriga, primero un fisco enriquecido por la naturaleza y después un tesoro empobrecido por la dilapidación; que establecieron como línea de conducta el abuso y la tropelía arriba, la conspiración permanente abajo.

Nosotros sabemos que solamente levantando muy en alto

te los postulados de la producción y del trabajo podremos salvar la vía crucis que parece recorrer nuestra historia. Así quizás podamos hablar un día de la unidad política de to dos los peruanos y veremos surgir una patria de la que habría desaparecido cuanto hay en ella de desconfianza, de rivalidad, de exclusivismo, es decir cuanto ^{tiene} hay de absurdo, de anticuado, de bárbaro, pero que guardará lo que hay en ella de estímulo, de altruismo, de ideal, de íntima conexión con un pedazo de tierra y de cielo, que parecen destinados en la dolorosa fricción de la vida, a compensar con sus simpatías la terrible indiferencia del universo.

H.D.C.

NOTA

Este discurso no fué publicado en el boletín de la Escuela de Ingenieros, por las susceptibilidades, hasta hoy incomprensibles para el autor, del encargado del boletín.

En esta forma pongo punto final a una obra que con pedía los conocimientos y conceptos que adquirí durante 5 años, como estudiante de la Escuela Nacional de Ingenieros del Perú.

Lima, Octubre de 1952


HUGO BENHUR CORNEJO

I N D I C E

	<u>Págs.</u>
INTRODUCCION	3
RESEÑA HISTORICA	6
SITUACION DE LA PLANTA DE ALCOHOL METILICO SINTETICO	10
MATERIA PRIMA	11
PROCESO SEGUIDO PARA LA SINTESIS DEL METANOL EN EL PRESENTE PROYECTO	18
DISPOSICIONES GENERALES DE LA PLANTA PARA ALCOHOL METILICO SINTETICO	21
PRODUCCION DEL GAS DE AGUA Y SU PURIFICACION	25
COMPRESION Y PURIFICACION DE LOS GASES	57
SINTESIS	67
ALGUNAS PATENTES PARA EL PROCESO DE LA SINTESIS DEL METANOL	75
CATALIZADORES PARA LA SINTESIS DEL METANOL	79
CALCULO DEL PORCENTAJE DE CONVERSION	93
DESTILACION	113
BALANCE DE MATERIA EN LA TORRE DE DESTILACION	119
COSTO DEL EQUIPO E INSTALACIONES	132
ESTUDIO ECONOMICOS	135
ORGANIZACION DE LA SEGURIDAD INDUSTRIAL	143
BIBLIOGRAFIA	146
A MANERA DE EPILOGO	148